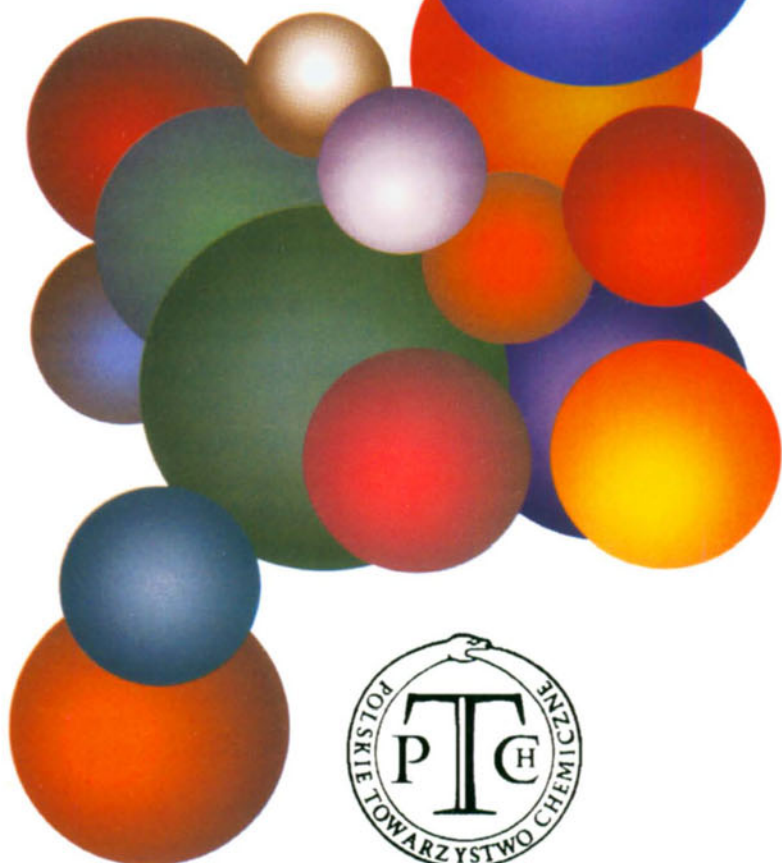


WIADOMOŚCI *chemiczne*



CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Publikacja dotowana przez KBN

RADA REDAKCYJNA

RYSZARD ADAMIAK, JERZY BŁAŻEJOWSKI, JÓZEF CEYNOWA,
JACEK GAWROŃSKI, JACEK KIJEŃSKI, TADEUSZ M. KRYGOWSKI,
JACEK MŁOCHOWSKI, PIOTR PANETH, LEONARD M. PRONIEWICZ,
WŁADYSŁAW RUDZIŃSKI, STANISŁAW SŁOMKOWSKI, JAN ZAWADIAK

KOMITET REDAKCYJNY

BOGDAN BURCZYK, JERZY P. HAWRANEK, ADAM JEZIEFSKI, ADOLF KISZA,
LUDWIK KOMOROWSKI, ZDZISŁAW LATAJKA, PRZEMYSŁAW MASTALERZ,
IGNACY Z. SIEMION, MIROŚLAW SOROKA, MARIA SUSZYŃSKA

REDAKTOR NACZELNY

JÓZEF J. ZIÓLKOWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI

KRYSTYNA MARKSOWA

Korespondencję należy kierować pod adresem:

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel.: 071 375 73 89, tel./fax: 071 322 14 06
e-mail: wchem@wchuwr.chem.uni.wroc.pl

INTERNET (English abstracts) <http://www.chem.uni.wroc.pl/wiadchem.htm>

„Wiadomości Chemiczne” są wydawane w ramach serii *Acta Universitatis Wratislaviensis*

© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Wrocław 2006

ISSN 83-2292084-9

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w marcu 2006

Przygotowanie do druku i druk:

Firma Wydawnicza K2, al. Stanów Zjednoczonych 51, 04-026 Warszawa
tel.: 022 517 78 12, fax: 022 517 78 11, e-mail k2@druk-k2.pl

PROFESOR BOGDAN MARCINIEC 65-LECIE URODZIN

Czas mija nieubłaganie, tego roku ukończył 65 lat Profesor Bogdan Marciniak – lider zespołu badawczego z dziedziny chemii krzemooorganicznej oraz katalizy związkami metaloorganicznymi, uczony o trwałym miejscu w literaturze światowej wśród najlepszych na świecie w tym obszarze tematyki badawczej.

Bogdan Marciniak urodził się w Seceminie, w 1941 roku i całą swą karierę związał z Poznaniem; na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu zdobywał kolejne stopnie naukowe, aby w 1986 uzyskać tytuł profesora. Jak powiedział Horacy „życie nie dało niczego śmiertelnym bez wielkiej pracy”. Pasja badawcza Profesora oraz niespotykana pracowitość szybko zapewniły Mu szacunek ze strony środowisk naukowych z kraju i ze świata. Po stażu badawczym w Kansas University, USA (1970–1971) rozpoczął w Poznaniu badania w obszarze chemii krzemooorganicznej; 35 lat temu rozpoczął od podstaw budowę unikalnego ośrodka poznańskiego – Jego szkoły.



Prof. dr hab. Bogdan Marciniak
Członek-korespondent Polskiej Akademii Nauk

W ciągu tych lat zainteresowania badawcze Prof. B. Marcińca ewoluowały od reaktywności wiązania Si–H (głównie w procesie hydrosililowania) w obecności kompleksów metali przejściowych, do nowego działu chemii nazwanej przez niego *silicometalic* a podchwyconej przez specjalistów z branży. Dział ten obejmuje przemiany połączeń organicznych pierwiastków (głównie 13 i 14 grupy), przeważnie w obecności metaloorganicznych kompleksów platynowców, w kierunku prekursorów nowych materiałów (w tym polimerycznych) o szczególnych właściwościach fizykochemicznych, optoelektrycznych, *etc.* Z tego punktu widzenia prof. B. Marciniak jest zarówno specjalistą chemii nieorganicznej, koordynacyjnej, chemii metaloorganicznej, jak i katalizy i ich zastosowań w syntezie organicznej.

Jakkolwiek trudno zmierzyć ilościowo ten znaczący dorobek naukowy, liczby mówią za siebie: 13 książek, ponad 230 publikacji w światowych czasopismach, monografiach i rozdziałów w książkach, ponad 80 wykładów prezentowanych na sympozjach i wykładach naukowych w 20 krajach na kilku kontynentach. Wyrazem uznania dla jego talentu i wiedzy był i jest udział w pracach Editorial Board kilku liczących się czasopism naukowych (m.in. *Organometallics*, *Applied Organometallic Chemistry*, *Pol. J. Appl. Chem.*, *Clean Prod & Proc.*, *Encyklopedia Britannica*), stałe miejsce w Advisory Board of International Symposia (International Symposium on Olefin Metathesis and Polymerization, International Symposium on Organosilicon Chemistry European Silicon Days). Zdolność do budowania i zarządzania zespołami ludzi i wykorzystaniu ich indywidualnych umiejętności dla osiągnięcia celu naukowego w połączeniu ze zdolnościami organizacyjnymi sprawiły, że stał się on wzorem ambitnego naukowca – lidera zespołu badawczego. Od 1994 roku jest on członkiem-korespondentem Polskiej Akademii Nauk, od 1996 przewodniczącym Komitetu Chemii PAN i Narodowego Komitetu IUPAC. Jednocześnie od 1999 roku jest członkiem American Chemical Society.

Jako nieustrudzony organizator nie stronił od funkcji na macierzystej uczelni, będąc kolejno kierownikiem zespołu, pracowni, zakładu i dalej Dziekanem Wydziału Chemii UAM (1985–1988) a następnie piastując urząd Rektora Uniwersytetu (1988–1990). Od kilkunastu lat jest on uznanym autorytetem w dziedzinie polityki naukowej, naukowo-technicznej i innowacyjnej państwa. W latach 1994–2000 był wybieralnym członkiem Komitetu Badań Naukowych w latach 1997–2000 v-ce przewodniczącym Komitetu Badań Naukowych. W zeszłym roku został nominowany na stanowisko zastępcy przewodniczącego Komitetu Nauki i Polityki Technologicznej.

Prof. Bogdan Marciniak od początku swojej kariery kierował się aplikacyjnym charakterem prowadzonych przez siebie badań. Jest współautorem 90 patentów i zgłoszeń patentowych (w tym 2 patenty USA), które były podstawą 11 umów licencyjnych. Kilka z nich było i jest podstawą działalności Przedsiębiorstwa Innowacyjno-Wdrożeniowego „UNISIL” sp. z o.o. w Tarnowie, utworzonego zresztą przez Profesora. To był pierwszy, klasyczny *spin-off*, który powstał w 1989 roku, w latach kiedy pojęcie „przedsiębiorczość akademicka” było w Polsce jeszcze całkiem nie-

znane. Opracowanie 42 technologii to również mierzalny efekt jego zwrotu ku praktyce. Profesor często powtarza, że światowy poziom badań podstawowych połączony z możliwością aplikacji ich rezultatów to jego naukowe motto. Stąd utworzenie i kierowanie Centrum Doskonałości – Centre of Silicon Chemistry (2000–2002, Phare SciTech II Program), grupującego wszystkie liczące się krajowe badawcze ośrodki krzemooorganiczne i firmy reprezentujące przemysł krzemooorganiczny. Tworzenie i rozwój tego przemysłu w Polsce to jedno z głównych życiowych zadań, które przed sobą postawił. Niezliczone granty technologiczne z KBN, badania aplikacyjne w ramach inicjatywy COST, kontrakty badawcze z NATO, General Electric Silicones, USA, oraz innych koncernów chemicznych z Europy są wyrazem uznania jego osiągnięć przez światowy przemysł krzemooorganiczny.

Zorganizowanie przez Profesora X International Symposium on Organosilicon Chemistry w Poznaniu (1993) – światowego forum uczonych i przemysłu krzemooorganicznego, było znaczącym sukcesem naukowym i organizacyjnym, który na długo pozostał w pamięci setek jego uczestników z całego świata. W roku ubiegłym Profesor organizował w Poznaniu kolejne światowe sympozjum dotyczące metatezy i polimeryzacji olefin. Dwóch wykładowców, prof. Schrock oraz prof. Grubbs kilka miesięcy później odbierało doroczne Nagrody Nobla z dziedziny chemii. Wykłady plenarne i prozowane z tej konferencji stanowią treść redagowanego przez B. Marcinięca specjalnego zeszytu „Journal of Molecular Catalysis”, wydanego w tym roku. W roku 2004 B. Marcinięc utworzył przy Uniwersytecie Poznańskim Centrum Zaawansowanych Technologii Chemicznych oraz międzywydziałową jednostkę Centrum Zaawansowanych Technologii, od roku 2005 jest przedstawicielem Rządu w Mirror Group of European Technology Platform for Sustainable Chemistry. W oparciu o doświadczenia uzyskane podczas wizyt poza granicami kraju utworzył w 1996 roku pierwszy w Polsce, i jak dotąd jedyny tego typu, pracujący z sukcesem i w ciągłym dynamicznym rozwoju, Poznański Park Naukowo-Technologiczny Fundacji UAM, który jest jego dumą i pasją.

Cechą prawdziwego Profesora jest jego praca dydaktyczna i kształcenie kadr. Profesor wypromował 75 magistrantów oraz 18 doktorów. Kilku z nich uzyskało tytuł doktora habilitowanego i pracuje w sektorze nauki. Od roku 1992 do 2005 zorganizował 5 międzynarodowych szkół „Molecular Catalysis”, które zawsze zbierały wielu młodych uczonych i doktorantów z całej Europy i wybitnych europejskich profesorów-wykładowców.

Jego wszechstronna praca badawcza, nauczycielska i organizatorska znalazła uznanie w oczach innych, co zaowocowało nagrodą Premiera Rzeczypospolitej Polskiej (2001), medalem J. Śniadeckiego – najbardziej prestiżowym wyróżnieniem Polskiego Towarzystwa Chemicznego (2002) i wielokrotnymi nagrodami ministerialnymi.

Aby do końca zilustrować tę fascynującą osobowość nie można nie wspomnieć o charakterystycznej radości życia i pogodzie ducha Jubilata. Optymistyczny pragmatyzm w połączeniu z niewątpliwymi talentami towarzyskimi (nie bez kozery

w CV Profesora można w rubryce „hobby” odnaleźć muzykę i taniec) oraz radosny i donośny śmiech, przetaczający się po salach i korytarzach, znaczą jego obecność w kraju i na świecie.

Jak mówią niektórzy, znajomość z Nim chroni od zła i dodaje splendoru. Mam przyjemność od ponad 30 lat być w gronie jego najbliższych współpracowników i mogę to potwierdzić. W imieniu tych właśnie składam tą drogą Jubilatowi najserdeczniejsze życzenia. Stare chińskie przysłowie mówi „tylko wino i uczeni zyskują wraz z wiekiem na wartości”. Życzymy jubilatowi 100 lat i dalszych sukcesów.

Jacek Guliński
Wydział Chemii UAM

Poznań, luty 2006

FOSFORAN DIHYDROKSYACETONU W CHEMII I BIOCHEMII

DIHYDROXYACETONE PHOSPHATE IN CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY

Katarzyna Ślepokura*, Tadeusz Lis

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
slep@wcheto.chem.uni.wroc.pl lub slep@o2.pl*

Abstract

Wykaz najczęściej używanych skrótów

Wstęp. *Why nature chose phosphates*

1. Rola biologiczna DHA i DHAP

1.1. Fosforylacja dihydroksyacetonu

1.2. DHAP na szlakach metabolicznych

2. Zastosowanie DHA i DHAP

2.1. Zastosowanie DHA. Reakcja Maillarda

2.2. Zastosowanie DHAP w enzymatycznej syntezie organicznej

3. DHA i DHAP – stan badań strukturalnych

3.1. Badania strukturalne w roztworach i ciele stałym

3.1.1. Dihydroksyacetone

3.1.2. Fosforan dihydroksyacetonu

3.2. DHAP i jego analogi w kompleksach białkowych

4. Metody syntezy DHAP

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Dr Katarzyna Ślepokura studia magisterskie ukończyła w 2001 r. Pracę doktorską pt. „Badania strukturalne szlaku chemicznego od dihydroksyacetonu do fosforanu dihydroksyacetonu” obroniła w 2005 r.

Jej obecne zainteresowania naukowe obejmują zagadnienia strukturalne związków o znaczeniu biologicznym, przede wszystkim fosforanów cukrowych i ich analogów, a także związków zawierających cyklicznie związane grupy fosforanowe, głównie układy 1,3,2-dioksafosfinanowe.

Prof. dr hab. Tadeusz Lis, kierownik Zespołu Krystalografii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, zajmuje się strukturą fosforanowych estrów o znaczeniu biologicznym oraz krystalochemią renu i manganu.

ABSTRACT

Dihydroxyacetone phosphate (DHAP) – the phosphate ester of a simple sugar, dihydroxyacetone (DHA) – is the crucial biochemical intermediate of great biological importance, which has been well known for many years. The biological function of DHAP and its wide application as a C_3 building block in organic synthesis, along with the chemical synthetic methods yielding DHAP and its derivatives, are described. Some most recently determined crystal structures of DHAP, as well as of a newly discovered dimeric form of it, are presented. We hope that the combination of all the information reported with some structural features of DHA, also described here, will lead us to some answers on DHAP mystery.

Keywords: sugars; sugar phosphates; dihydroxyacetone (DHA); dihydroxyacetone phosphate (DHAP); DHAP application; organic synthesis

Słowa kluczowe: cukry; fosforany cukrów; dihydroksyaceton (DHA); fosforan dihydroksyacetonu (DHAP); zastosowanie DHAP, synteza organiczna

WYKAZ NAJCZĘŚCIEJ UŻYWANYCH SKRÓTÓW

Ac	acetyl
Acyl-CoA	acylowany koenzym A
ADP	difosforan adenozyne
ATP	trifosforan adenozyne
Bz	benzyl
Bzl	benzyl
cDHAP	cykliczny fosforan dihydroksyacetonu
cha	cykloheksyloamina lub kation cykloheksyloamoniowy
CoA	koenzym A
DHA	dihydroksyaceton
DHA-dimer	dimer dihydroksyacetonu
DHAP	fosforan dihydroksyacetonu
dmsc	sulfotlenek dimetylowy
DNA	kwask deoksyrybonukleinowy
Et	etyl
Fru-1,6-BP	1,6-bisfosforan D-fruktozy
FruA	aldolaza D-fruktozo-1,6-bisfosforanowa
FucA	aldolaza L-fukulozo-1-fosforanowa
G-1P i G-3P	w biochemii: 1- lub 3-fosforan L-glicerolu
GAP	3-fosforan aldehydu D-glicerynowego
kat.	katalizator; ilości katalityczne
Me	metyl
MG	metyloglioksal; aldehyd pirogronowy
MGS	syntaza metyloglioksalowa
NAD ⁺	dinukleotyde niktynoamidoadeninowy – postać utleniona
NADH	dinukleotyde niktynoamidoadeninowy – postać zredukowana
NADP ⁺	fosforan dinukleotydu niktynoamidoadeninowego – postać utleniona
NADPH	fosforan dinukleotydu niktynoamidoadeninowego – postać zredukowana
O(P)	estrowa grupa fosforanowa
P _i	(wodoro)tetraoksofosforan(V); (wodoro)ortofosforan
PEP	fosfoenolpirogronian
PG	kwask fosfoglikolowy
PGH	fosfoglikolohydroksamian
Piv	piwaloil
Ph	feryl
2-Pr	2-propyl; izopropyl
PTS	zależny od PEP system transferu grupy fosforanowej (ang. <i>PEP:sugar phosphotransferase system</i>)

py	pirydyna
RAMA	aldolaza z mięśni królika (ang. <i>Rabbit Muscle Aldolase</i>)
RhuA	aldolaza L-ramnulozo-1-fosforanowa
TagA	aldolaza D-tagatozo-1,6-bisfosforanowa
TBDMS	<i>tert</i> -butylodimetylosilil
TBDPS	<i>tert</i> -butylodifenylosilil
Tf	trifluorometanosulfonyl
TES	trietylosilil
TIM	izomeraza fosfotriozyowa
TIM-PG	kompleks TIM z PG
TIM-PGH	kompleks TIM z PGH
TIPS	tris(izopropyl)osilil
TsOH	monohydrat kwasu <i>p</i> -toluenosulfonowego
UVA; UVB	promieniowanie ultrafioletowe (UV) o $\lambda = 400\text{--}315$; 315–280 nm

WSTĘP. *WHY NATURE CHOSE PHOSPHATES*¹

Kiedy w 1922 roku Otto Meyerhof podczas wykładu wygłaszanego z okazji otrzymania Nagrody Nobla za prace nad przetwarzaniem energii przez pracujący mięsień² mówił: „(...) *glycogen is broken down into lactic acid via glucose and, I assume in agreement with Embden, by way of hexose-diphosphoric acid*” [2], nie zdawano sobie jeszcze sprawy z roli, jaką pełnią estry fosforanowe w procesach metabolicznych. W wyniku bardzo szybko od tego momentu rozwijających się badań, ukierunkowanych najpierw na odkrycie związków pośredniczących w przemianach metabolicznych, a później na znalezienie zależności między nimi i mechanizmów, które rządzą tymi przemianami, odkryto, że zdecydowana większość spośród intermediatów na szlakach metabolicznych przemian cukrów, oraz innych związków występuje w postaci estrów fosforanowych.

Niewątpliwie przyrost wiedzy na temat organicznych estrów fosforanowych postępował równoległe z poznawaniem szlaków metabolicznych, w tym najważniejszego z nich – glikolizy. W 1897 roku Hans i Edward Büchnerowie odkryli, że proces fermentacji cukrów może zachodzić poza żywą komórką [3]. Jednak to praca Arthura Hardeny i Williama Younga z 1906 roku, przedstawiająca wyniki badań

¹ *Why nature chose phosphates* – tytuł artykułu, w którym można znaleźć związłą analizę zagadnienia uniwersalności estrów fosforanowych [1].

² W 1922 roku Otto Fritza Meyerhofa i Archibalda Viviana Hilla uhonorowano Nagrodą Nobla w dziedzinie fizjologii i medycyny za odkrycie relacji pomiędzy zużyciem tlenu a metabolizmem kwasu mlekowego w mięśniu (O.F. Meyerhof) oraz za odkrycia związane z wytwarzaniem ciepła w mięśniu (A.V. Hill). Bardzo ważnym aspektem tych badań było odkrycie cyklicznego charakteru przemian energii w żywej komórce [2].

nad procesem fermentacji alkoholowej jest uważana za pionierską w dziedzinie studiów nad chemią i rolą metaboliczną fosforanów cukrów [4]. Arthur Harden i Hans von Euler, laureaci Nagrody Nobla w dziedzinie chemii za rok 1929³, podczas wykładów wygłoszonych z okazji jej otrzymania podkreślili fakt, że wiele spośród reakcji fermentacji mlekowej jest identycznych z reakcjami fermentacji alkoholowej⁴ [5]. Było to bardzo ważne stwierdzenie, ukazujące podobieństwo procesów metabolicznych w różnych organizmach. Niedługo potem, w 1935 roku, Meyerhof i Kiessling potwierdzili eksperymentalnie, że szlaki metaboliczne w mięśniach i drożdżach są, poza drobnymi różnicami, rzeczywiście takie same.

Odkrycie fosforanu kreatyny w 1926 roku (a przede wszystkim początkowe przypisanie mu roli, jaka później okazała się być właściwa dla ATP) zapoczątkowało zainteresowanie fosforanami i ich rolą w procesach metabolicznych. Kiedy w 1928 roku wspomniany przez Meyerhofa w cytowanym fragmencie wykładu Gustav Embden wyizolował monofosforan adenozy (AMP), Meyerhof i wielu badaczy rozpoczęło poważne poszukiwania innych fosforanów zaangażowanych w szlak glikolityczny i fermentację alkoholową [6]. Otto Fritz Meyerhof, niemiecki biochemik (1884–1951) odegrał w tym ważną rolę; do dziś glikoliza zwana jest torem Embdena-Meyerhofa. Meyerhof i jego współpracownicy, odkrywając większość związków chemicznych uwikłanych w ten szlak metaboliczny oraz ustalając sposób i sekwencję, w jakiej te związki ze sobą współdziałają, stali się pionierami na trudnej drodze do zrozumienia mechanizmów rządzących biochemicznymi przemianami energii, jej przechowywania i uwalniania. W ciągu następnych kilku lat, z olbrzymim udziałem Meyerhofa i jego najbliższego współpracownika – Karla Lohmanna, w kolejnych etapach poznawania glikolizy, gdzie każde nowe odkrycie otwierało drzwi do następnego, odkryto także fosforan dihydroksyacetonu, DHAP (Meyerhof, Lohmann, 1934 r.) oraz enzymy, które nierozłącznie są z nim związane – izomerazę fosfotriozową (TIM) i aldolazę D-fruktozo-1,6-bisfosforanową (Meyerhof, Lohmann, Schuster, 1936 r.). Cały mechanizm glikolizy, wraz z ustaleniem wszystkich intermediatów i enzymów, wyjaśniono do 1942 r., głównie dzięki pionierskim pracom G. Embdena, O. Meyerhofa, K. Lohmanna, C. Neuberga, G. i C. Corich, J. Parnasa, O. Warburga i innych [6, 7]. Wielu z nich za badania nad procesami metabolicznymi zostało uhonorowanych Nagrodą Nobla w dziedzinie chemii albo fizjologii i medycyny [8–11].

Dziś wiadomo, że estry i bezwodniki fosforanowe są wszechobecne w świecie organizmów żywych [7, 12, 13]. Wiele przyczyn ich wyjątkowości i uniwersalności,

³ Nagroda Nobla w roku 1929 (chemia) za badania nad procesem alkoholowej fermentacji cukrów i nad enzymami fermentacyjnymi.

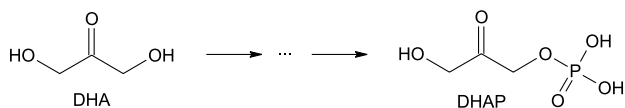
⁴ Harden, przytaczając swoją pracę z 1926 roku, powiedział: „*The striking similarity established by Meyerhof between the changes of carbohydrates in muscle and in the yeast cell is seen to be much closer than has been believed. (...) it may reasonably be expected that most of the fermentative decompositions of the sugars will be found to be initiated in a similar manner*” [5].

których przeglądu dokonał Westheimer w artykule „*Why nature chose phosphates*” [1], jest dziś dobrze poznanych. Jednak wiedza na temat struktury niektórych intermediatów metabolicznych, m.in. fosforanu dihydroksyacetonu (DHAP), a także jego nieufosforylowanego analogu, prostego cukru – dihydroksyacetonu (DHA)⁵, wciąż jest niekompletna.

1. ROLA BIOLOGICZNA DHA I DHAP

1.1. FOSFORYLACJA DIHYDROKSYACETONU

Dihydroksyaceton (DHA) powstaje w komórce głównie na drodze utleniania glicerolu [14, 15], ale także w innych reakcjach [16, 17] (Schemat 1). Chociaż DHA jest źródłem węgla dla bakterii [18], uczestniczy w osmoregulacji drożdży i glonów [19] oraz odgrywa główną rolę w asymilacji metanolu przez niektóre organizmy [16, 20], to ostatnio stwierdzono, że jest on toksyczny dla komórek drożdży, które w celu detoksyfikacji przetwarzają go w DHAP [21]:

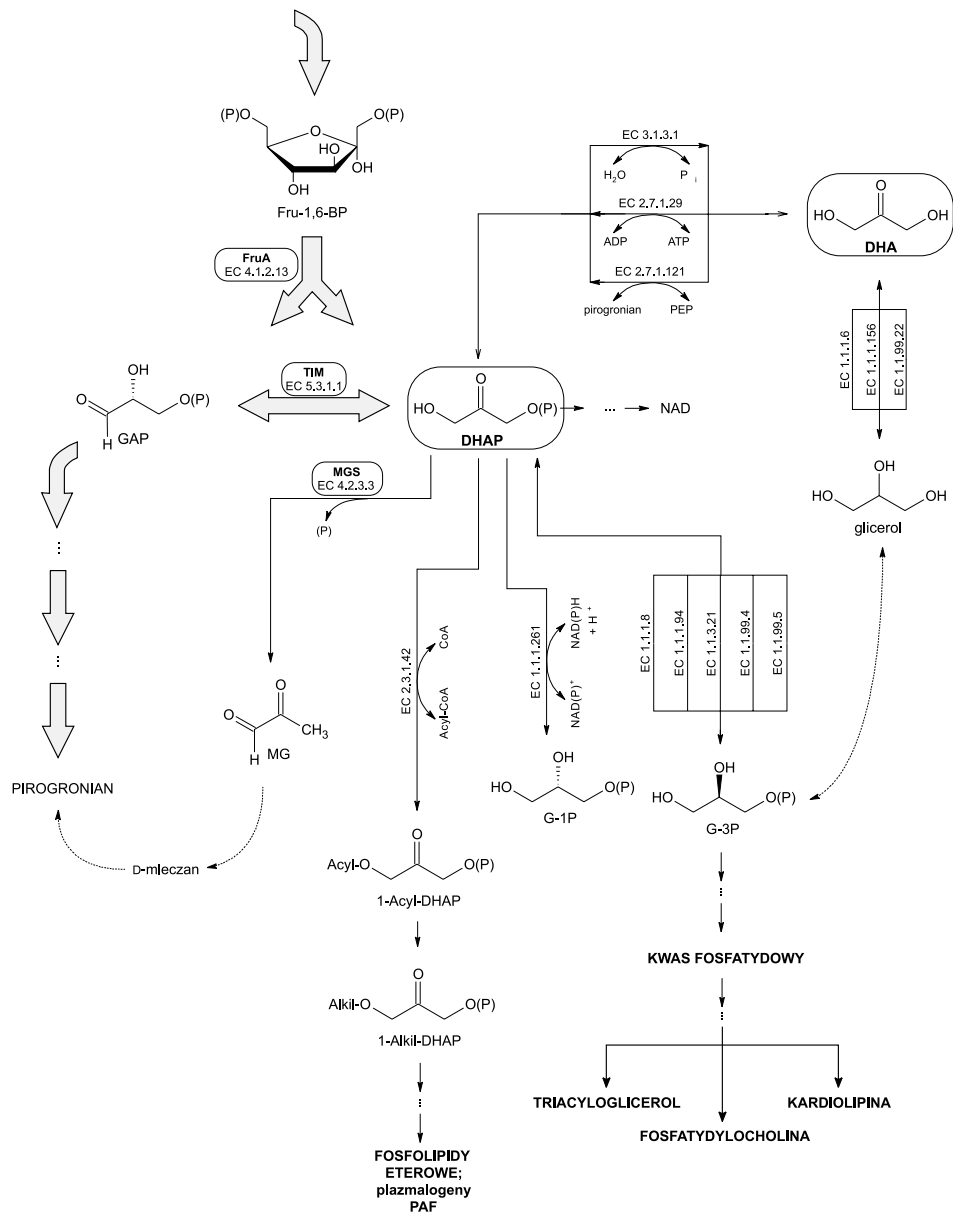


Cukry, w tym DHA, w żywych komórkach ulegają fosforylacji i w ten sposób są przygotowywane do transformacji metabolicznych. Fosforany cukrów są syntezowane głównie w reakcjach katalizowanych przez kinazy⁶ kosztem ATP oraz w wyniku fosforolizy oligo- i polisacharydów znajdujących się we wnętrzu komórek. Równowaga tych reakcji jest mocno przesunięta w prawo, dlatego stężenie wolnych cukrów w organizmie jest utrzymywane na niskim poziomie. U bakterii fosforany węglowodanów mogą także powstawać kosztem fosfoenolopirogronianu (PEP) w innym, wieloetapowym procesie, w który, oprócz donora i akceptora grupy fosforanowej, zaangażowane są białka pośredniczące. Białka te razem z PEP tworzą system transferu grupy fosforanowej znany w literaturze anglojęzycznej jako *PEP:sugar phosphotransferase system* (PTS). Fosforan dihydroksyacetonu (DHAP) jest syntezowany w organizmach żywych na drodze kilku szlaków, głównie w wyniku

⁵ Dihydroksyaceton (DHA, ang. *DiHydroxyAcetone*) albo, rzadziej, gliceron oraz fosforan dihydroksyacetonu (DHAP, ang. *DiHydroxyAcetone Phosphate*), fosfodihydroksyaceton, dihydroksyacetonofosforan czy fosforan gliceronu to najczęściej spotykane (choć nie zawsze poprawne) nazwy określające 1,3-dihydroksypropanon oraz jego ester, fosforan 1,3-dihydroksypropanonu. Ze względu na funkcję biologiczną pełnioną przez DHAP oraz, co za tym idzie, pewne ugruntowania w literaturze biochemicznej, w pracy będą używane nazwy przyjęte w biochemii, tj. dihydroksyaceton (DHA) oraz fosforan dihydroksyacetonu (DHAP).

⁶ Kinazy to grupa enzymów należących do klasy transferaz (EC 2), odpowiedzialna za katalizowanie reakcji transferu grupy fosforanowej (EC 2.7). Oznaczenia EC wg pozycji literaturowej [22].

fosforylacji dihydroksyacetonu (DHA) oraz przez utlenienie 3-fosforanu L-glicerolu (G-3P) w mitochondrialnym czółenku glicerolofosforanowym. Powstaje też na szlaku glikolizy w reakcji rozszczepienia 1,6-bisfosforanu D-fruktozy, Fru-1,6-BP (Schemat 1).



Schemat 1. DHAP i DHA w organizmach żywych. Pokazano najważniejsze reakcje enzymatyczne, w których uczestniczy DHAP i DHA. Pogrubionymi strzałkami zaznaczono fragment glikolizy.

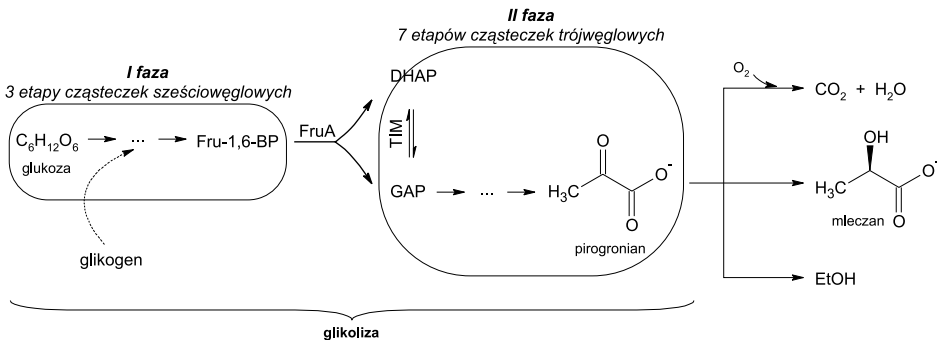
Oznaczenia EC i dokładny opis działania enzymów zawiera pozycja literaturowa [22]

Reakcje fosforylacji DHA są katalizowane przez jedną z dwóch typów kinaz dihydroksyacetonowych wykorzystujących dwa różne donory grupy fosforanowej: ATP (zwierzęta, rośliny, niektóre bakterie) lub fosfoproteiny zaangażowane w mechanizm PTS zależny od PEP (bakterie) [23–26].

1.2. DHAP NA SZLAKACH METABOLICZNYCH

Obecny stan wiedzy nie pozwala jeszcze na jasne określenie roli DHA w organizmach żywych. Natomiast znaczenie DHAP w biochemii jest szczegółowo opisane w literaturze. DHAP, będąc ufosforylowaną formą ketotriozy jest kluczowym intermedyatem w procesach tworzenia energii i wszelkich biosyntezach [7, 12]. Jest on substratem dla co najmniej 18 różnych enzymów, bierze udział w 25 różnych reakcjach enzymatycznych, z których większość pokazano na Schemacie 1 i występuje na co najmniej 9 różnych szlakach metabolicznych; głównie z zakresu metabolizmu węglowodanów, ale także metabolizmu kofaktorów i witamin. Spośród najważniejszych z nich należy wymienić glikolizę, glukoneogenezę, szlak pentozofosforanowy, cykl Calvina, metabolizm glicerolu i kwasów tłuszczowych, biosyntezę kwasu fosfatydowego, triacylogliceroli, fosfolipidów, lipidów eterowych oraz czółenko glicerolofosforanowe, a także metabolizm kwasu nikotynowego i jego amidu.

Glikoliza, główny szlak katabolizmu glukozy prowadzący do uzyskania energii przez rozkład glukozy lub glikogenu w pirogronian z wytworzeniem ATP [27, 28], jest też główną drogą metabolizmu fruktozy i galaktozy pochodzenia pokarmowego [7, 12]. Glikoliza występuje u prawie wszystkich organizmów żywych i zachodzi we wszystkich komórkach, zarówno w warunkach aerobowych, jak i anaerobowych. Łańcuch reakcji od glukozy do pirogronianu jest bardzo podobny we wszystkich organizmach i wszystkich rodzajach komórek, natomiast los wytwarzanego pirogronianu jest różny i zależy od dostępności tlenu (Schemat 2).



Schemat 2. Losy pirogronianu wytworzonego na drodze glikolizy (schemat uproszczony)

Jednym z kluczowych etapów glikolizy jest tworzenie, z cząsteczek sześciowęglowych, trójwęglowych intermediatów. Te mogą przenosić „swoje” grupy fosforanowe na ADP, syntezując tym samym ATP. „Gospodarność” tę zapewnia, katalizowana przez aldolazę D-fruktozo-1,6-bisfosforanową (FruA) reakcja aldolowego rozszczepienia cząsteczki 1,6-bisfosforanu D-fruktozy (Fru-1,6-BP) na dwie izomeryczne cząsteczki fosfotrioz: fosfoketozę (DHAP) i fosfoaldozę, 3-fosforan aldehydu D-glicerynowego (GAP). Na dalsze etapy szlaku glikolizy wkracza GAP, a także (za sprawą izomerazy fosfotriozowej (TIM), przekształcającej ketozę w aldozę), DHAP.

Struktury większości spośród dwunastu związków chemicznych występujących na szlaku glikolizy zostały ustalone metodami rentgenografii strukturalnej (Tabela 1). Jedynie trzy spośród nich nie zostały dotąd wykrystalizowane. Dwa z nich to: DHAP i jego izomer GAP.

Tabela 1. Opisane w literaturze struktury krystaliczne intermediatów glikolitycznych^a

Intermediat/struktura	Literatura	Intermediat/struktura	Literatura
Glu		Ba(3-PGA)·2H ₂ O	[54, 55]
Glu	[29–34]	Cd(3-PGA)·3H ₂ O	[56]
Glu·H ₂ O	[35, 36]	(cha) ₂ (3-PGA)·2H ₂ O	[52]
NaCl(Glu) ₂ ·H ₂ O	[37]	(cha) ₃ (3-PGA)·EtOH	[57]
NaCl(Glu) ₂ ·0.78H ₂ O	[38]	(tris) ₃ (3-PGA)	[57]
Glu·CO(NH ₂) ₂	[39]		
		2-PGA	
Glu-1-P		Na ₃ (2-PGA)·6H ₂ O	[58]
K ₂ (Glu-1-P)·2H ₂ O	[40]		
K(Glu-1-P)	[41]	PEP	
		PEP	[59]
Glu-6-P		Na(PEP) ₂ ·2H ₂ O	[60]
Na(Glu-6-P)	[42a, b]	K(PEP) ₂	[60]
Ba(Glu-6-P)·7H ₂ O	[43, 44]	NH ₄ (PEP) ₂	[61]
(cha) ₂ (Glu-6-P)·3H ₂ O	[45]	Li(PEP)·H ₂ O	[62]
		Na(PEP)·H ₂ O	[63, 64]
Fru-6-P		K(PEP)	[65, 66]
Na ₂ (Fru-6-P)·7H ₂ O	[46]	NH ₄ (PEP)	[67]
K ₂ (Fru-6-P)·6H ₂ O	[47]	(cha)(PEP)	[68, 69]
		Mg(PEP) ₂ ·2H ₂ O	[70]

Tabela 1. Ciąg dalszy

Intermediat/struktura	Literatura	Intermediat/struktura	Literatura
Fru-1,6-BP		Ca(PEP) ₂ ·2H ₂ O	[71]
Na ₃ (Fru-1,6-BP)·8H ₂ O	[48, 49]	Mn(PEP) ₂ ·2H ₂ O	[70]
		Zn(PEP) ₂ ·2H ₂ O	[70]
DHAP		(cha) ₂ (PEP)·0.5MeOH	[72]
–	–	AgBa(PEP)·3H ₂ O	[73]
GAP		(NH ₄) ₃ (PEP)·H ₂ O	[67]
–	–	(cha) ₃ (PEP)·H ₂ O	[74]
1,3-BPGA			
–	–	PYR	
		PYR	[75]
3-PGA		Na(PYR)	[76, 77]
K(3-PGA)	[50]	K(PYR)	[77]
(cha)(3-PGA)·H ₂ O	[50]	[C(Ph)(NH ₂) ₂](PYR)	[78]
Na ₂ (3-PGA)	[51, 52]	Co(PYR)(R)	[79]
Ca(3-PGA)·4H ₂ O	[53]		

^a Oznaczenia: Glu – D-glukoza; Glu-1-P – 1-fosforan D-glukozy; Glu-6-P – 6-fosforan D-glukozy; Fru-6-P – 6-fosforan D-fruktozy; Fru-1,6-BP – 1,6-bisfosforan D-fruktozy; 1,3-BPGA – D-1,3-bisfosfoglicerynian; 3-PGA – D-3-fosfoglicerynian; 2-PGA – D-2-fosfoglicerynian; PYR – pirogronian; tris – tris(hydroksymetylo)aminometan; R – (C₁₀H₉N₂)₃BH

W stanie równowagi reakcji izomeryzacji GAP do DHAP, stosunek stężeń fosfoaldehydu do fosfoketozy wynosi 0,0475 w 25°C i przy pH 7,0 [7]; $K'_{eq} = 0,0475$. Oznacza to, że w stanie równowagi 95,5% cząsteczek izomerów stanowi DHAP. Ujemna wartość zmiany energii swobodnej ($\Delta G = -2,85$ kJ/mol) reakcji izomeryzacji (obliczona dla stężeń początkowych równych 3×10^{-6} M dla GAP i 2×10^{-4} M dla DHAP [7]), wskazuje na spontaniczność procesu izomeryzacji GAP do DHAP. Odpowiedni poziom i aktywność TIM jest niezwykle istotnym czynnikiem dla prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych [80, 81]. Niedobór TIM powoduje nagromadzenie się DHAP w komórkach i prawdopodobnie jest odpowiedzialny za syntezę toksycznego metylogliksalu (MG) [82]. Dziedziczny niedobór TIM⁷ jest uznawany za najpoważniejsze klinicznie zaburzenie glikolizy [83–85].

⁷ Niedobór TIM u homozygot powoduje wrodzoną niedokrwistość hemolityczną, wzrost prawdopodobieństwa infekcji bakteryjnych i postępujące osłabienie mięśniowe. Chorzy zwykle nie żyją dłużej niż 5 lat. Chorobie towarzyszy wewnątrzkomórkowa akumulacja DHAP, szczególnie w krwinkach czerwonych (600–3772 nmol/g Hg u chorego, 26–48 nmol/g Hg u zdrowego człowieka). (Hg oznacza hemoglobinę).

Struktura centrum aktywnego izomerazy fosfotriozyowej (TIM) dostarczająca informacji o mechanizmie działania oraz ukazująca niektóre szczegóły struktury DHAP lub jego analogów, zostanie opisana w rozdziale 3.2.

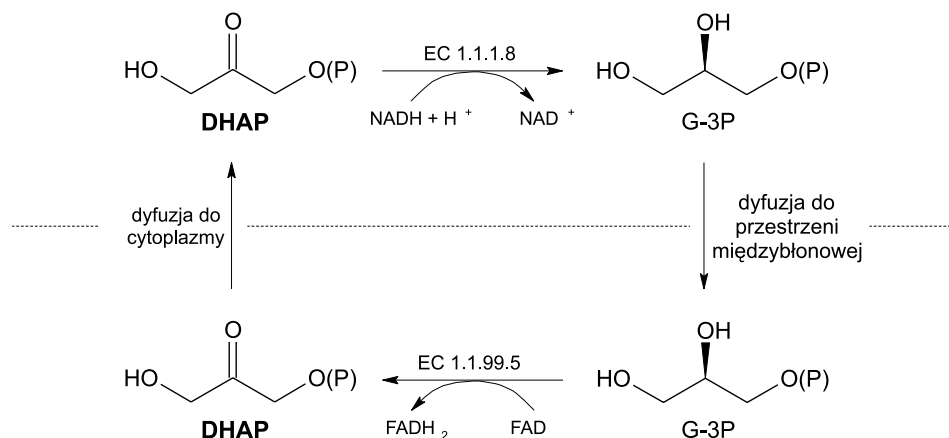
Katalizowana przez TIM odwracalna izomeryzacja GAP i DHAP jest reakcją także innych (niż glikoliza, metabolizm fruktozy i in. cukrów) szlaków metabolicznych, np. glukoneogenezy [7, 12, 86]. Szlak ten umożliwia wytwarzanie glukozy ze źródeł niewęglowodanowych, przez co jest jednym z mechanizmów utrzymywania stałego poziomu glukozy we krwi i ma szczególne znaczenie dla mózgu oraz dla całego układu nerwowego i dla erytrocytów. Izomeryzacja GAP i DHAP jest także reakcją szlaku pentozofosforanowego [87] (cyklu pentozowego) i fotosyntezy [88–90], podczas której D-glukoza jest wytwarzana w kilku etapach z fosforanu dihydroksyacetonu na drodze enzymatycznej kondensacji aldolowej.

Na Schemacie 1 pokazano najważniejsze reakcje enzymatyczne zachodzące w żywych komórkach, w których uczestniczy DHAP. Poszczególnym przemianom, będącym często częścią różnych szlaków metabolicznych, przyporządkowano odpowiednie enzymy. Pogrubionymi strzałkami zaznaczono fragment szlaku glikolizy. Odwracalne reakcje z udziałem kilku różnych typów aldolaz [22, 91] mają szczególne znaczenie ze względu na wykorzystywanie ich w enzymatycznej syntezie organicznej, co ze szczegółami zostanie opisane w rozdziale 2.2. Większość ze znanych typów aldolaz z grupy tzw. DHAP-zależnych jest zdolna do reakcji z szerokim spektrum aldehydów, ale jest wysoce specyficzna w stosunku do DHAP.

W większości organizmów DHAP ulega redukcji do fosforanu glicerolu, G-3P [92–96] (rzadziej do G-1P [97–99]) w reakcji katalizowanej przez różnego typu dehydrogenazy glicerolo-3-fosforanowe. Fosforan glicerolu zapoczątkowuje szlak syntezy kwasu fosfatydowego (3-fosforan 1,2-diacylglicerolu) [100–101]. Kwas fosfatydowy, kluczowy intermediat metabolizmu lipidów [7, 12, 102], jest z kolei wspólnym prekursorem biosyntezy triacylogliceroli (główne lipidy pokarmowe i tłuszczu zapasowego organizmu, główne składniki błon plazmatycznych i innych błon występujących w organizmach żywych) oraz fosfolipidów. DHAP jest zatem niezbędny do syntezy triacylogliceroli i fosfolipidów biegnącej według tzw. szlaku glicerolofosforanowego.

Reakcje utleniania i redukcji zachodzące pomiędzy DHAP i G-3P stanowią też podstawę specjalnego układu wahadłowego transportującego równoważniki redukujące z cytozolu do mitochondrium, tzw. czółenka glicerolofosforanowego [7, 12, 103–105]. Podczas gdy zewnętrzna błona mitochondrium jest przepuszczalna dla większości metabolitów, błona wewnętrzna jest wybiórczo przepuszczalna, a zupełnie nieprzepuszczalna dla NADH i NAD⁺. Jednak NADH jest stale wytwarzany podczas glikolizy w cytozolu, a NAD⁺ musi być regenerowany, by glikoliza mogła biec w sposób ciągły. Faktem natomiast jest, że pozamitochondrialny NADH nie gromadzi się i ulega przypuszczalnie utlenieniu w mitochondrialnym łańcuchu oddechowym. Umożliwia to właśnie czółenka glicerolofosforanowe (Schemat 3), układ transportujący przez wewnętrzną błonę mitochondrialną jedynie elektrony z NADH, a nie same cząsteczki NADH. Obecność czółenka glicerolofosforanowego stwier-

dzono w mięśniach skrzydłowych owadów i w mięśniu białym. Dyskutuje się także znaczenie tego układu w wątrobie, choć tu i np. w mięśniu sercowym stwierdzono niedobór mitochondrialnej dehydrogenazy glicerolo-3-fosforanowej. Analogiczny mechanizm wahadłowy występuje u *Trypanosoma brucei* [106], a ostatnio funkcjonowanie czółenka glicerolofosforanowego wykazano także w organizmach roślinnych [107].



Schemat 3. Schemat działania czółenka glicerolofosforanowego

U ssaków fosforan dihydroksyacetonu może być acylowany przy udziale acylotransferazy dihydroksyacetonofosforanowej, tworząc 1-Acył-DHAP i w takiej postaci zapoczątkowywać tzw. szlak dihydroksyacetonofosforanowy biosyntezy triacyloglicerolu i glicerofosfolipidów [108–110]. Szlak ten ma większe znaczenie w peroksysomach, gdzie uczestniczy w syntezie lipidów eterowych, u ssaków występujących głównie w postaci plazmalogenów [111–116]. Plazmalogeny, stanowiące ok. 10% fosfolipidów mózgu i mięśni, odgrywają ważną rolę w prawidłowym funkcjonowaniu ludzkiego organizmu⁸. Czynniki aktywujące płytki krwi, PAF (bardzo aktywny fosfolipid eterowy, wytwarzany przez wiele komórek krwi i inne tkanki, powodujący agregację płytek krwi już przy stężeniu 10⁻¹¹ M) oraz inne fosfolipidy także powstają z DHAP na szlaku dihydroksyacetonofosforanowym [7, 12].

⁸ Wykazano, że prawidłowa synteza plazmalogenów może mieć wpływ na utrzymanie przejrzystości soczewki u chorych na kataraktę [117]. Niska aktywność acylotransferazy dihydroksyacetonofosforanowej jest przyczyną wielu schorzeń, m.in. nieprawidłowego tworzenia mieliny [118, 119] oraz tzw. zespołu Zellwegera (zespołu mózgowo-wątrobowo-nerkowego) [12].

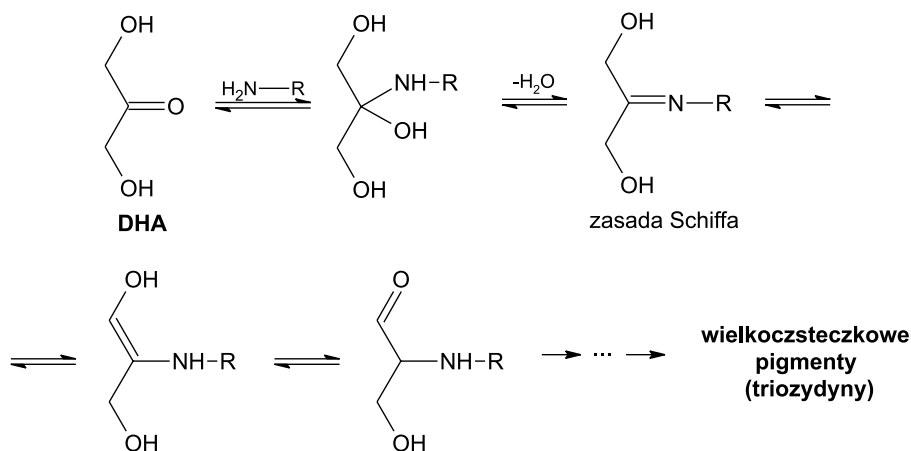
2. ZASTOSOWANIE DHA I DHAP

2.1. ZASTOSOWANIE DHA. REAKCJA MAILLARDA

W latach dwudziestych ubiegłego wieku dihydroksyaceton był stosowany jako środek terapeutyczny, substytut glukozy, w leczeniu cukrzycy. Trzydzieści lat później podczas badań nad zastosowaniem DHA jako środka wspomagającego leczenie zaburzeń magazynowania glikogenu zauważono ciemne zabarwienie skóry pojawiające się u badanych dzieci mających kontakt z DHA [120]. Spostrzeżenie to wskazało na nowe możliwości aplikacyjne dihydroksyacetonu – jako środka imitującego naturalną opaleniznę. Dziś dihydroksyaceton jest najczęściej stosowanym, a na przykład w USA jedynym dopuszczonym do użytku [120], środkiem brązującym skórę używanym do produkcji preparatów samoopalających [121–124]. W środkach tych DHA stosuje się w postaci 3–5% roztworów alkoholowych i wodno-alkoholowych o odczynie kwaśnym. Barwa opalenizny pojawia się po ok. jednej godzinie od nałożenia preparatu i maksymalnie ciemnieje w ciągu 8–24 godzin, po czym utrzymuje się przez 5–7 dni i zanika wraz z regeneracją naskórka [120]. Należy pamiętać, że DHA nieznacznie chroni przed promieniowaniem UVA (współczynnik ochrony przed promieniowaniem słonecznym 2–5) i w ogóle nie chroni przed promieniowaniem UVB [125, 126].

Przypuszcza się, że mechanizm powstawania pigmentów z DHA jest podobny do mechanizmu ustalonego dla reakcji innych cukrów ze związkami zawierającymi grupy aminowe, tj. reakcji pomiędzy grupą ketonową ketotriozy a grupami aminowymi keratyny, tzw. reakcji Maillarda [122, 127]. W wyniku nieenzymatycznych kondensacji i polimeryzacji DHA z zasadowymi aminokwasami, licznie występującymi w warstwie rogowej naskórka, powstają wielkocząsteczkowe, ciemnobrązowe związki nierozpuszczalne w wodzie, nazywane melanoidami [122, 127]. Reakcja Maillarda jest odpowiedzialna także za brązowienie i charakterystyczny zapach ogrzewanej lub dłużej przechowywanej żywności zawierającej cukry [120]. Początkowe etapy mechanizmu powstawania pigmentów w reakcji DHA z aminokwasami pokazano na Schemacie 4.

Pigmenty z DHA powstają w serii reakcji chemicznych, którą zapoczątkowuje kondensacja DHA z grupą aminową reszty aminokwasowej. Dehydratacja powstałego związku prowadzi do utworzenia zasady Schiffa, która dalej ulega przegrupowaniu, dając w końcu bezbarwny aminoaldehid. Ten ulega dalszym reakcjom kondensacji z aminokwasami, dehydratacji i przegrupowaniu, co prowadzi do utworzenia złożonych, barwnych związków [127]. Ostatnio wykazano, że w proces powstawania melanoidów zaangażowane są wolne rodniki [128].



Schemat 4. Powstawanie pigmentów w reakcji DHA z grupami aminowymi aminokwasów

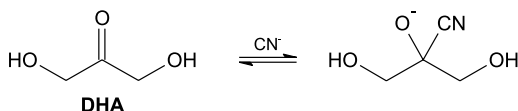
Wykazano, że podatność cukru na uleganie reakcji Maillarda jest wprost proporcjonalna do procentowej zawartości jego formy łańcuchowej, tj. odwrotnie proporcjonalna do długości łańcucha cząsteczki cukru [129]. Wiadomo, że triozy mogą łatwo tworzyć melanoidy w reakcji Maillarda [130, 131]. Struktury pigmentów powstałych z triozy, także z DHA, są bardzo słabo poznane. Przy pomocy spektrometrii mas oraz spektroskopii NMR, określono niedawno struktury melanoidów, nazwanych triozydynamami (ang. *triosidines*), powstałych z aldehydu glicerynowego i lizyny oraz argininy [132]. Przypuszcza się też, że analogiczne triozydiny powstające z DHA, odpowiedzialne za zabarwienie skóry uzyskiwane po zastosowaniu preparatów samoopalających zawierających DHA, mogą być substancjami uczulającymi, a nawet rakotwórczymi [132]. Wykazano również, że dihydroksyaceton indukuje uszkodzenia DNA, blokuje cykl komórkowy i przyczynia się do apoptozy [133]. Uważa się też, że stopniowe modyfikacje struktury i funkcji białek w wyniku reakcji Maillarda, (zachodzące przy udziale cukrów redukujących) mogą być przyczyną patofizjologii ludzi starzejących się i chorych na cukrzycę, u których poziom cukru jest podwyższony [134].

Spośród różnych czynników badanych pod kątem ewentualnego wpływu na proces powstawania barwników z DHA oraz na zdolność pochłaniania promieniowania UV przez utworzone pigmenty [125, 135], stopień nawilżenia naskórka wydaje się wpływać najbardziej na ilość powstających melanoidów [125, 127], natomiast pH – na tempo ich powstawania i właściwości filtrujące [125].

Mieszaninę dihydroksyacetonu z pirogronianem próbuje się stosować w różnego typu suplementacjach. DHA w równowagowej mieszaninie z pirogronianem podawanej z pożywieniem lub bezpośrednio do krwi wywołuje silny efekt metaboliczny [18, 136, 137]. Suplementacja taka powoduje obniżenie wzrostu masy ciała i reakumulacji tłuszczu bez jednoczesnego ubytku masy białka w organizmie. Ma to znaczenie w żywieniu ludzi otyłych, będących tuż po kuracji odchudzającej. Zauważo-

no także, że suplementacja mieszaniną DHA i pirogronianu w stosunku wagowym 3:1 opóźnia zmęczenie podczas wysiłku fizycznego [138].

Dihydroksyaceton stosowany naskórnie może wspomagać fotochemioterapeutyczne metody leczenia łuszczycy [139]. Niedawno wykazano też, że DHA podawany doustnie ma właściwości antagonistyczne przy zatruciach cyjankami. Proponowany mechanizm działania odtrutkowego zakłada odwracalne wiązanie DHA do jonu CN^- z utworzeniem pokazanej niżej cyjanohydriny i zapobieganie tym samym wiązaniu CN^- do oksydazy cytochromowej i innych hemoprotein [140].

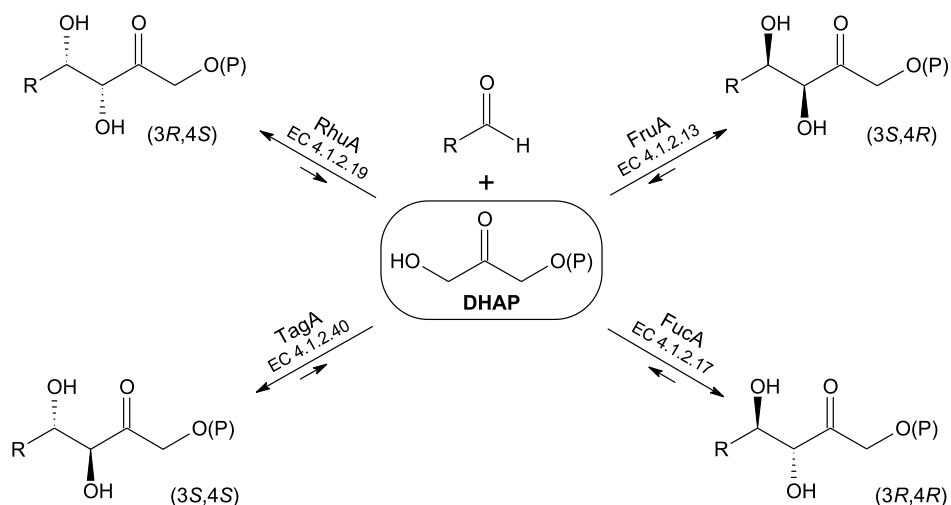


2.2. ZASTOSOWANIE DHAP I DHA W SYNTEZIE ORGANICZNEJ

Zainteresowanie chemików organiczków, a także autorów niniejszego tekstu syntezą trwałych soli fosforanu dihydroksyacetonu wypływa m.in. z szerokiego zastosowania DHAP w enzymatycznej syntezie organicznej, głównie w syntezie węglowodanów oraz pokrewnych związków. Choć reakcje kondensacji aldolowej są najczęściej wykorzystywane w chemicznych metodach syntezy i modyfikacji węglowodanów, to wymagają one jednak kontrolowania względnej i absolutnej konfiguracji dwóch nowo powstających centrów asymetryczności. Dlatego synteza chemiczna, w celu zapewnienia stereo-, a także regioselektywności, wymaga zwykle wielu etapów blokowania i odblokowywania grup funkcyjnych, stosowania chiralnych substratów, chemicznych katalizatorów aktywujących akceptor, donor lub oba substraty, a także stosowania niewodnych rozpuszczalników [141–148]. Wszystko to sprawia, że szlaki syntetyczne stają się wieloetapowe i mniej wydajne.

Zastosowanie aldolaz (EC 4.1.2) jako katalizatorów w reakcjach tworzenia wiązania C–C pozwala prowadzić reakcje w łagodnych warunkach (roztwory wodne, temp. pokojowa, pH ~ 7) i daje możliwość uzyskania enancjomerycznie czystych produktów z niechiralnych substratów. Do dnia dzisiejszego zidentyfikowano ponad trzydzieści różnych typów aldolaz [22, 148]. Aldolazy zależne od DHAP w literaturze zostały wydzielone jako osobna grupa. Przedstawiona w rozdziale 1.2 reakcja rozszczepienia aldolowego metabolitów jest odwracalna i przy wyborze odpowiednich warunków *in vitro* addycja ketonowego donora do aldehydowego akceptora przeważa.

Zastosowanie *in vitro* czterech różnych DHAP-zależnych aldolaz może prowadzić do syntezy czterech możliwych stereoizomerów związków z dwoma nowo utworzonymi centrami asymetrii. Komplementarne działanie czterech typów aldolaz pokazano na Schemacie 5 [148, 149].

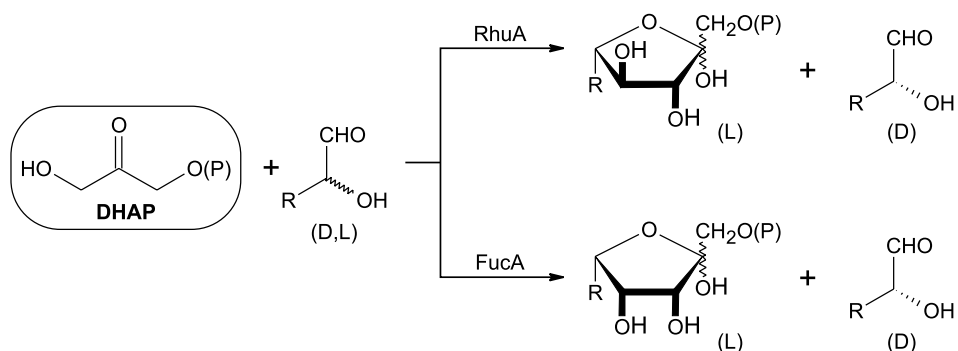


Schemat 5. Synteza czterech możliwych stereoizomerów przez zastosowanie różnych DHAP-zależnych aldolaz, fosforanu dihydroksyacetonu i dowolnego aldehydu

Najlepiej poznaną i najczęściej stosowaną aldolazą w syntezie organicznej jest aldolaza D-fruktozo-1,6-bisfosforanowa (FruA) z mięśnia królika (RAMA) [150–154]. RAMA, choć bardzo specyficzna w stosunku do DHAP, może katalizować reakcje kondensacji z szeroką gamą aldehydów innych niż jej naturalny substrat akceptorowy, GAP. Stwarza to możliwość syntezy wielu nowych pochodnych cukrowych. Oprócz FruA [155–158] stosuje się też inne, komercyjnie dostępne aldolazy: L-fukulozo-1-fosforanową (FucA) [159–161] oraz L-ramnulozo-1-fosforanową (RhuA) [160–163]. Aldolaza D-tagatozo-1,6-bisfosforanowa (TagA) jest rzadko stosowana, ponieważ często prowadzi do otrzymania mieszaniny diastereomerów i nie jest komercyjnie dostępna [148].

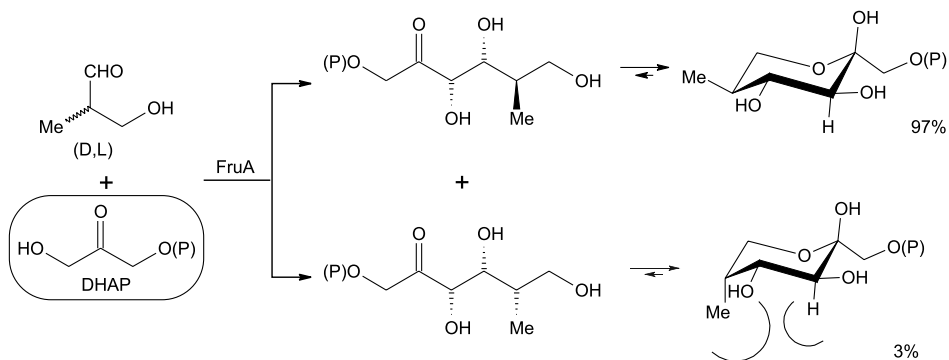
Konfiguracja na atomach węgla C3 i C4 w otrzymywanych cukrach jest z reguły zależna od konfiguracji naturalnego substratu użytej aldolazy. I tak: FruA prawie zawsze prowadzi do otrzymania produktu o konfiguracji *D-treo* (3S,4R), RhuA – do konfiguracji *L-treo* (3R,4S) natomiast FucA daje produkty o konfiguracji *D-erythro* (3R,4R) (Schemat 5).

W reakcjach katalizowanych przez aldolazy w wielu przypadkach aldehyd może być użyty w postaci mieszaniny racemicznej. Na przykład GAP reaguje z DHAP w obecności FruA dwadzieścia razy szybciej niż jego L enancjomer. FucA i RhuA wykazują nawet większą preferencję kinetyczną dla 2-hydroksy-L-aldehydów (>95:5), co ma istotne znaczenie dla preparatyki na dużą skalę. Daje to możliwość otrzymania w jednym kroku diastereomerycznie czystego 1-fosforanu L-ketozy z jednoczesnym zdefiniowaniem trzech sąsiednich centrów chiralności (Schemat 6) [161].



Schemat 6. Przykład diastereoselektywności kondensacji aldolowej katalizowanej przez RhuA i FucA

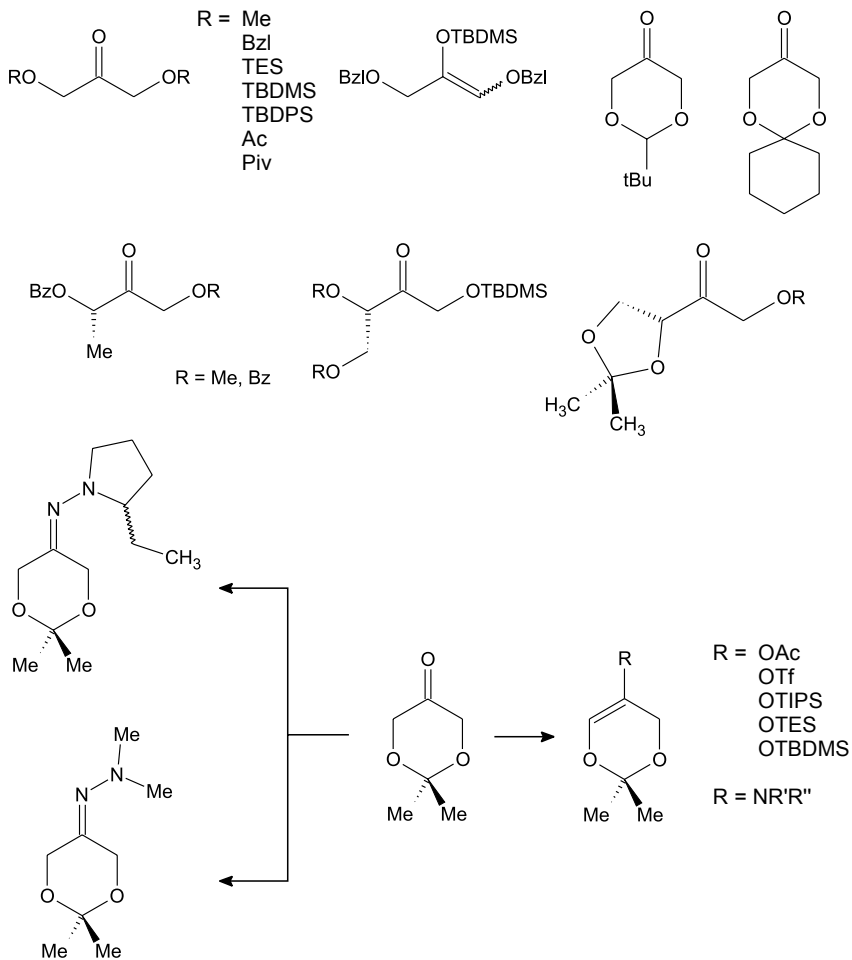
Niekiedy takie zróżnicowanie aldehydów użytych w mieszaninie racemicznej może zostać osiągnięte na drodze kontroli termodynamicznej. Na przykład, jeśli produkt addycji aldolowej może cyklizować z utworzeniem pierścienia piranozowego, to zdecydowanie preferowane będzie utworzenie izomeru z dużym podstawnikiem w pozycji ekwatorialnej, w którym oddziaływania 1,3-diaksjalne będą zminimalizowane (Schemat 7).



Schemat 7. Przykład kondensacji aldolowej DHAP z 3-hydroksy-2-metylopropanalem (katalizowanej przez FruA), w której stereochemia produktu jest kontrolowana termodynamicznie

Reakcje kondensacji aldolowej DHAP z ponad stu różnymi aldehydami i ich analogami z zastosowaniem DHAP-zależnych aldolaz stworzyły możliwość syntezy wielu nowych cukrów (także o długich łańcuchach) i ich analogów [148, 151, 155, 157, 164–169], w tym deoksywęglowodanów [154, 170–172], pochodnych fosfonowych [173, 174], azydków [160, 175, 176] i iminocyklitolii [163, 177, 178]. Wyczerpujący opis wykorzystania DHAP-zależnych aldolaz w asymetrycznej syntezie organicznej można znaleźć w artykułach przeglądowych [148, 164, 165, 168, 169].

Metody enzymatyczne, choć bardzo rozpowszechnione w asymetrycznej syntezie węglowodanów, nie są jednak jedynymi stosowanymi dziś w laboratoriach chemicznych. W ostatnio opublikowanej pracy przeglądowej pt. „*The dihydroxyacetone unit – a versatile C₃ building block in organic synthesis*”, Enders i in. podkreślając rolę DHAP jako jednostki budulcowej w biochemii, zwracają jednak szczególną uwagę na rolę jego nieufosforylowanego analogu – dihydroksyacetonu (DHA) jako niezwykle istotnego elementu budulcowego w nieenzymatycznych, ale bezpośrednich, organokatalitycznych reakcjach addycji aldolowej [179]. W literaturze zostało też opisane różnorodne zastosowanie cyklicznych i niecyklicznych analogów DHA w chemicznych metodach syntetycznych (Schemat 8).



Schemat 8. Przykłady cyklicznych i niecyklicznych syntetycznych odpowiedników fosforanu dihydroksyacetonu (DHAP) wywodzących się z dihydroksyacetonu (DHA), stosowanych w organokatalitycznych reakcjach addycji aldolowych

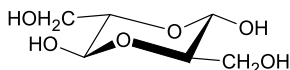
Należy podkreślić, że zastosowanie małych cząsteczek organicznych jako katalizatorów reakcji addycji aldolowej daje szerokie możliwości niedrogiej syntezy polialkoholi, w tym cukrów. Reakcje te są często wysoce stereoselektywne, a nieraz i regioselektywne i są etapem wstępnym do szeregu innych przemian mających na celu syntezę bardzo rozbudowanych nieraz cząsteczek [179–184].

3. DHA I DHAP – STAN BADAŃ STRUKTURALNYCH

3.1. BADANIA STRUKTURALNE W ROZTWORACH I CIELE STAŁYM

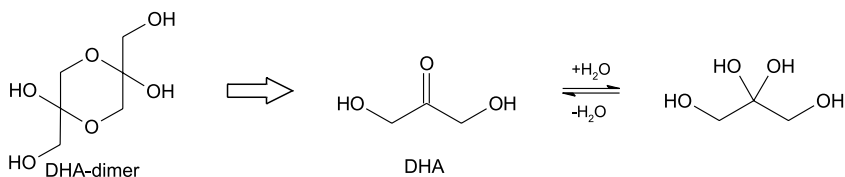
3.1.1. Dihydroksyaceton

Dihydroksyaceton i aldehyd D-glicerynowy, są najmniejszymi cukrami: odpowiednio ketotriozą i aldotriozą. Pomimo to triozy, podobnie jak tetrozy, w odróżnieniu od pentoz i heksoz, prawie nigdy nie były poddawane analizie rentgenostrukturalnej. Do ubiegłego roku struktura krystaliczna formy dimerycznej aldehydu glicerynowego [185, 186], była jedyną opisaną strukturą triozy w ciele stałym⁹. Analiza rentgenostrukturalna kryształu tej aldotriozy zdimeryzowanej za sprawą wiązań hemiacetalowych wykazała, że cząsteczka ma strukturę centrosymetrycznego 1,4-dioksanu w konformacji krzesłowej, w której wszystkie podstawniki hydroksylowe i hydroksymetylowe ułożone są w pozycjach ekwatorialnych (Rys. niżej).



Od końca XIX wieku wiadomo, że dihydroksyaceton w stanie stałym jest dimerem, jednak po rozpuszczeniu w wodzie dysocjuje do monomerów [190]. W 1973 roku Davis przy pomocy badań spektroskopowych (¹H NMR oraz IR i UV) wykazał, że komercyjnie dostępny dihydroksyaceton, który jest w 100% dimeryczny, ulega dysocjacji w roztworze wodnym dając mieszaninę dwóch form monomerycznych: związku karbonylowego (ketonu, K) i *gem*-diolu (hydratu, H) pozostających w stanie równowagi w stosunku 4:1 (Schemat 9) [191].

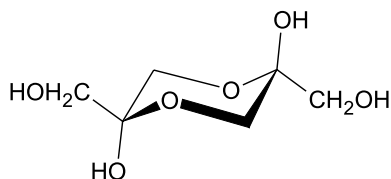
⁹ Przegląd struktur krystalicznych węglowodanów do roku 1990 zawiera pozycja literaturowa [187]. Struktury określone przed i po 1990 roku można znaleźć w bazie struktur krystalicznych, *Cambridge Structural Database*, CSD [188]. W ubiegłym roku ukazała się praca pt.: „*Crystal structures of dihydroxyacetone and its derivatives*” [189].



Schemat 9. Struktura dihydroksyacetonu w ciele stałym (DHA-dimer) i w roztworze wodnym (DHA; K, H). K:H = 4:1 [191]

Wiadomo, że proces przemiany typu dimer–monomer w roztworze wodnym jest reakcją I rzędu i jest katalizowany zarówno przez kwasy jak i zasady [190]. Davis, badając kinetykę tego procesu (w oparciu o zanik pasma grupy karbonylowej w spektroskopii UV przy $\lambda = 275$ nm) wyznaczył stałą szybkości reakcji $k = 0,034$ min^{-1} , co daje czas połowicznego zaniku dimerycznego dihydroksyacetonu w roztworze wodnym, $\tau^{1/2}$ równy 20,4 min. [191]. W roztworze deuterowanego Me_2SO po 64 godz. obserwuje się natomiast jedynie 50% przemiany DHA-dimer – DHA [191].

Davis na podstawie badań ^1H NMR zaproponował dla DHA-dimer strukturę *trans*-2,5-dihydrokso-2,5-bis(hydroksymetylo)-1,4-dioksanu, w którym pierścień dioksanowy przybiera konformację krzesłową z grupami hydroksymetylowymi usytuowanymi w pozycjach ekwatorialnych i hydroksylowymi w aksjalnych (Rys. 1) [191].



Rysunek 1. Struktura dimerycznego dihydroksyacetonu zaproponowana przez Davisa [191]

Kobayashi i wsp. [192] wykazali, że rozpuszczenie dihydroksyacetonu w metanolu ogrzanym do różnych temperatur (w zakresie od 45 do 65°C) oraz późniejsze natychmiastowe schłodzenie powstałych roztworów w lodówce prowadzi do otrzymania czterech różnych form krystalicznych zawierających dimeryczny dihydroksyaceton (DHA-dimer). Autorzy nazwali otrzymane odmiany krystaliczne formami α , β , γ i δ w zależności od temperatury, przy jakiej rozpuszczali dihydroksyaceton (Tabela 2). Liofilizacja rozcieńczonego roztworu dihydroksyacetonu daje piątą formę krystaliczną, ϵ , w której DHA występuje w postaci monomeru. Dla wszystkich odmian otrzymali oni wyraźne i charakterystyczne dyfraktogramy proszkowe, częściowo zgodne z opisanymi wcześniej przez innych badaczy¹⁰ [193]. Strain i Dore

¹⁰ Dyfraktogramy dla formy monomerycznej i jednej z czterech form dimerycznych były zgodne z otrzymanymi wcześniej; dla trzech pozostałych form dimerycznych – nie wykazywały koincydencji.

otrzymali dyfraktogramy proszkowe dla jednej z form dimerycznych i formy monomerycznej [193]. Ustalili oni, że monomer pozostawiony w temperaturze pokojowej ulega dimeryzacji w ciągu 25–30 dni, a później polimeryzacji w ciągu kilku miesięcy. Badania rentgenowskie wykonane na monokryształe formy dimerycznej (otrzymanym przez rekrytalizację z etanolu) wykazały, że krystalizuje ona w układzie jednoskośnym z dwiema cząsteczkami DHA-dimer w komórce elementarnej [193].

Na podstawie analizy widm IR i Ramana dla poszczególnych form krystalicznych Kobayashi i wsp. ustalili, że cząsteczki dimerycznego dihydroksyacetonu mają strukturę centrosymetryczną w przypadku trzech z czterech krystalicznych form, natomiast w przypadku czwartej formy, δ , albo struktura dimeryczna cząsteczki, albo struktura samego kryształu musi być niecentrosymetryczna. Ponieważ wszystkie cztery dimeryczne formy rozpuszczone w d_{60} , charakteryzowało takie samo widmo IR, autorzy wnioskowali, że DHA-dimer w każdej z odmian ma strukturę centrosymetryczną [192]. W związku z tym przyjęli, że struktura krystaliczna odmiany δ musi być niecentrosymetryczna. Niektóre ustalenia na temat pięciu odmian dihydroksyacetonu, wraz z trwałością w temperaturze pokojowej, zebrano w Tabeli 2.

Tabela 2. Niektóre dane dotyczące form krystalicznych dihydroksyacetonu wg [192] i [193]

		otrzymyw. ^a	zgodność dyfraktogr. proszk. ^b	trwałość w temp. pok.	struktura krystaliczna ^c
DHA-dimer	\acute{a}	$\begin{array}{c} \uparrow 65^{\circ}\text{C} \\ \vdots \\ 55^{\circ}\text{C} \\ \vdots \\ \downarrow 45^{\circ}\text{C} \end{array}$	+	+	C, układ jednoskośny, $Z = 2$
	\hat{a}		–	+	C
	\check{a}		–	– ^c	C
	\grave{a}		–	+	NC
DHA	\acute{I}	liofilizacja	+	– ^d	

^a dla DHA-dimer podano temp. MeOH użytego do przygotowania roztworów.

^b zgodność dyfraktogramów proszkowych wg [192] i [193].

^c przechodzi w formę α w ciągu 24 godz. w temp. pokojowej.

^d higroskopijny.

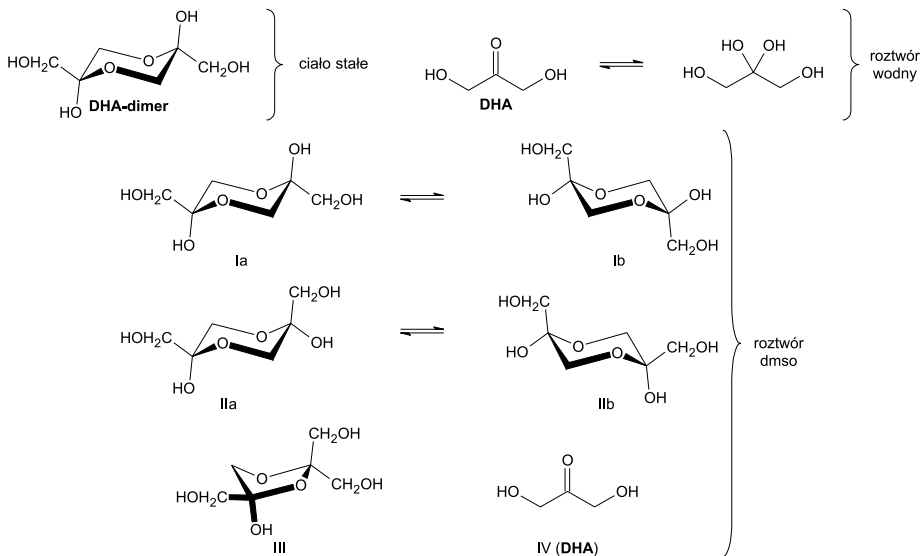
^e C – centrosymetryczna, NC – niecentrosymetryczna.

Kobayashi i wsp. [192] wyraźnie podkreślili fakt, że konformacja grup egzocyklicznych (a przynajmniej pozycja protonów w grupach OH) jest różna w każdej z czterech odmian krystalicznych DHA-dimer oraz, że wiązania wodorowe stabilizujące strukturę DHA-dimer są znacząco różne pod względem siły w każdej z tych form.

Każda z czterech odmian DHA-dimer świeżo rozpuszczona w d_{60} daje takie samo widmo ^1H NMR zgodne z centrosymetryczną strukturą izomeru *trans* dyskutowaną wcześniej [194]. Widmo ^1H NMR odmiany monomerycznej DHA wykonane w tych samych warunkach wskazuje, że w roztworze d_{60} występuje jedynie forma ketonowa DHA. Widma te, zarówno dimerycznego, jak i monome-

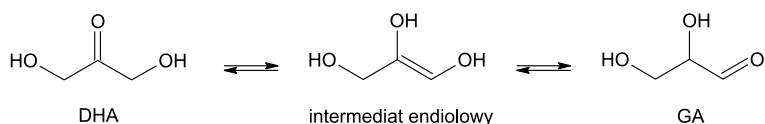
rycznego dihydroksyacetonu, ulegają gwałtownej zmianie w czasie, przy czym zmiany te są o wiele szybsze w przypadku DHA niż DHA-dimer. W stanie równowagi, widma uzyskane od wszystkich form są identyczne i wskazują na zdecydowaną przewagę formy monomerycznej. Jest prawdopodobne, że w roztworze Me_2SO po ustaleniu się równowagi, obok centrosymetrycznego *trans*-2,5-dihydroksy-2,5-bis(hydroksymetylo)-1,4-dioksanu (I na Rysunku 2) oraz monomerycznej formy ketonowej (DHA, IV) istnieją dwie inne formy dimeryczne: *cis*-2,5-dihydroksy-2,5-bis(hydroksymetylo)-1,4-dioksanu (II), a także forma dimeryczna z pierścieniem pięcioczłonowym (III). Szacowany udział poszczególnych form w takim roztworze wynosi: I – 3,8%, II – 2,7%, III – 6,5%, IV – 87% [194].

Podsumowując wolno przyjąć pogląd, że dihydroksyaceton występuje w różnych postaciach w zależności od stanu skupienia lub rozpuszczalnika użytego do przygotowania jego roztworu. Wśród sugerowanych struktur należy wyróżnić *trans* dimeryczną formę charakterystyczną dla stanu stałego (DHA-dimer) oraz formę monomeryczną (DHA) obecną w roztworze wodnym (Rys. 2).

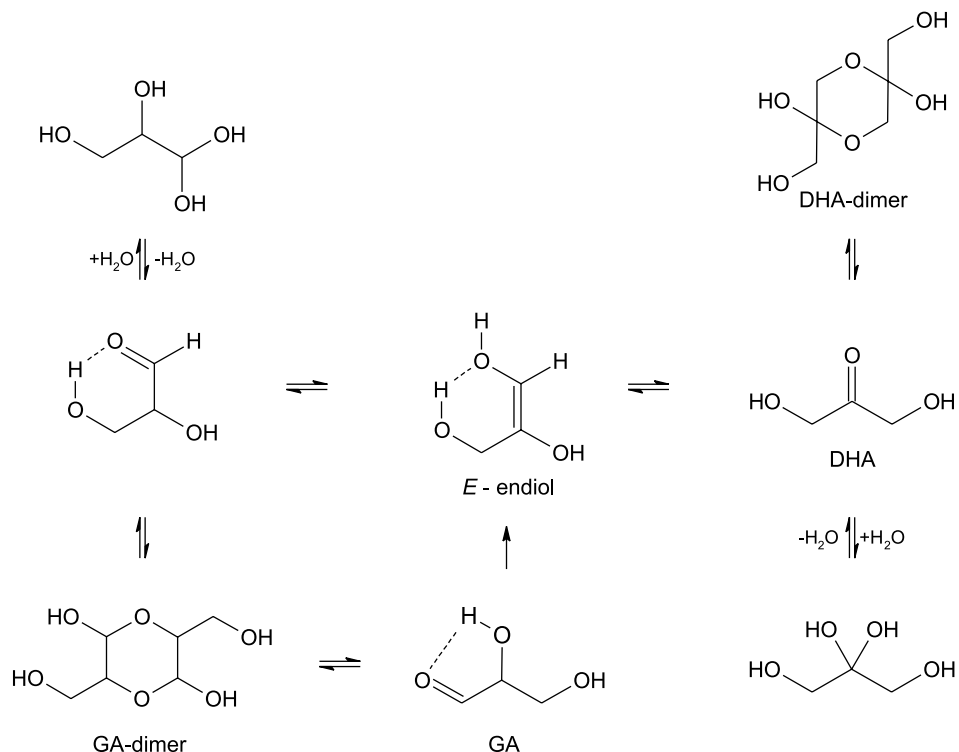


Rysunek 2. Struktury dihydroksyacetonu w ciele stałym i roztworach (dmso i wodnym) proponowane przez autorów prac [191], [192] i [194]

Yaylayan i wsp. w toku badań nad procesem enolizacji i migracji grupy karbonylowej w cukrach redukujących, w tym dihydroksyacetonie [195, 196], ustalili, że w roztworze wodnym częściowo zachodzi przemiana monomerycznej formy DHA w aldehyd D,L-glicerynowy (GA), jak to pokazano na Schemacie poniżej:



Obserwowane na widmach FTIR dwa zestawy pasm, jedno umiejscowione w regionie karbonylowym ($1737, 1726 \text{ cm}^{-1}$)¹¹, drugie w regionie absorpcji alkenów (1698 cm^{-1}), przypisali odpowiednio formie ketonowej DHA (i aldehydowej, GA) oraz przejściowej formie endiolowej. Autorzy sugerują, że pomimo iż reakcje enolizacji, aby mogły zachodzić w znaczącym stopniu, wymagają katalizy kwasowo-zasadowej, to woda także może katalizować proces enolizacji. Dlatego w przypadku roztworów wodnych cukrów redukujących wzajemne stężenia form endiolowych są tak samo istotne, jak aldehydowych czy ketonowych. Zaproponowano więc cykl przemian, jakim ulega DHA w roztworze wodnym na skutek enolizacji i migracji grupy karbonylowej, pokazany na Schemacie 10.

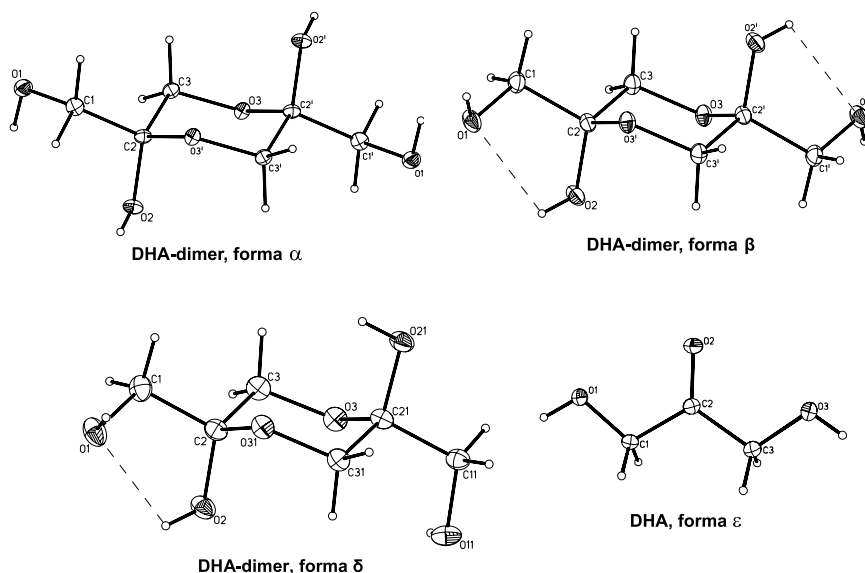


Schemat 10. Przemiany DHA i aldehydu glicerynowego wg pozycji literaturowej [196]

¹¹Obok poszerzonego pasma z maksimum przy 1737 cm^{-1} (przypisanego formie ketonowej) widoczne jest drugie, częściowo przykryte pasmo, z maksimum przy 1726 cm^{-1} (przypisane formie aldehydowej). Stosunkowo duży wzrost częstości karbonylowej dihydroksyacetonu (1737 cm^{-1}) w stosunku do acetonu (1710 cm^{-1}) przypisuje się takiej konformacji cząsteczki DHA, w której obie grupy hydroksylowe są usytuowane synperiplanarnie w stosunku do karbonylowego atomu tlenu [195].

Dodatkowo wykazano, że podwyższenie temperatury wzmacnia tempo monomeryzacji dihydroksyacetonu. Po obniżeniu temperatury równowaga między formą monomeryczną i dimeryczną zmienia się na korzyść DHA-dimer, co świadczy o odwracalności procesu dimeryzacji w roztworach wodnych.

Wiele z postulowanych cech strukturalnych dihydroksyacetonu zostało zweryfikowanych po otrzymaniu i poddaniu badaniom rentgenostrukturalnym odpowiedniej jakości monokryształów różnych form DHA i DHA-dimer. Spośród pięciu form krystalicznych dihydroksyacetonu opisanych przez Kobayashiego i wsp., otrzymaliśmy trzy formy DHA-dimer i jedną formę DHA [189] (Rys. 3). Dotychczas nie zbadano jedynie nietrwalej formy nazwanej przez Kobayashiego i wsp. formą γ . Obserwowana struktura molekularna DHA-dimer w ciele stałym jest zgodna ze strukturą zaproponowaną przez Davisa na podstawie badań NMR w roztworze wodnym. Molekuły (DHA-dimer) w kryształach dwóch form dimerycznych leżą na środkach symetrii, podczas gdy te w kryształach trzeciej formy nie są centrosymetryczne. Główna różnica między cząsteczkami DHA-dimer tkwi w różnym ułożeniu grup hydroksylowych w stosunku do pierścienia dioksanowego.



Rysunek 3. Struktura molekularna wraz z numeracją atomów cząsteczek dimerycznego i monomerycznego dihydroksyacetonu [189]. Nazewnictwo poszczególnych form wg Kobayashiego i wsp. [192].

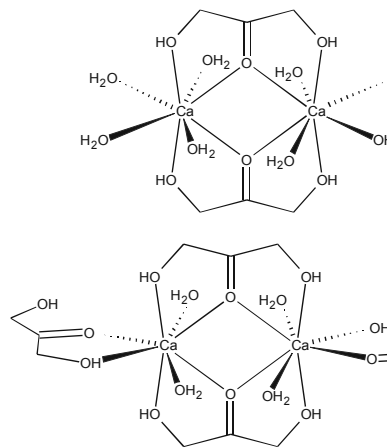
Linia przerywaną zaznaczono wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe

Odmiana oznaczona przez Kobayashiego jako forma α , zgodnie z ustaleniami Straina i Dore [193], krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym z dwiema cząsteczkami DHA-dimer w komórce sieciowej [189]. Jak się jednak okazało, forma δ krystalizuje w centrosymetrycznej grupie przestrzennej ($P2_1/c$), co oznacza, że obserwowany przez Kobayashiego i wsp. brak symetrii w tej odmianie

należy przypisać niecentrosymetrycznej strukturze cząsteczki DHA-dimer, a nie jak sugerowano, niecentrosymetrycznej strukturze kryształu.

W pracy [189] opisano też strukturę monomerycznego DHA (Rys. 3). Najważniejszą cechą strukturalną cząsteczek DHA jest ich planarność. Molekuły występują w konformacji rozciągniętej (ang. *in-plane*), w której wszystkie atomy niewodorowe leżą w jednej płaszczyźnie. Obie grupy hydroksylowe są zorientowane syn-periplanarnie w stosunku do karbonylowego atomu tlenu.

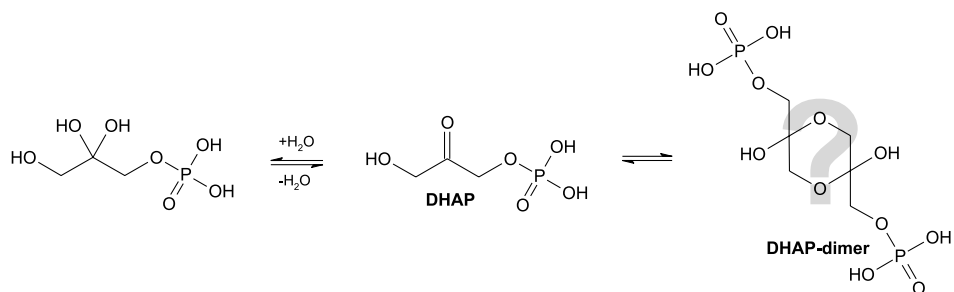
Ustalono też, że monomeryczny DHA łatwo tworzy kompleksy z jonami Ca^{2+} oraz Cd^{2+} angażując przy tym ugrupowanie α -hydroksykarbonylowe do chelatowania jonów metali [189, 197]. Cząsteczka DHA występuje jako ligand dwukleszczowy, a w koordynowaniu do kationów metalu bierze udział karbonylowy i jeden lub oba hydroksylowe atomy tlenu. Koordynacja cząsteczek DHA do centrów metalicznych prowadzi do utworzenia kompleksowych kationów, różnych pod względem liczby cząsteczek DHA zaangażowanych w koordynowanie do jonów metalu (Rys. 4). Cechą charakterystyczną wszystkich zbadanych kompleksów jest jednoczesna koordynacja dwóch cząsteczek DHA do dwóch jonów M^{2+} , czego wynikiem jest dimeryczna budowa utworzonych kompleksowych kationów [189, 197].



Rysunek 4. Przykłady kompleksowych kationów utworzonych w wyniku koordynacji DHA do jonów Ca^{2+} lub Cd^{2+} wg [189, 197]

3.1.2. Fosforan dihydroksyacetonu

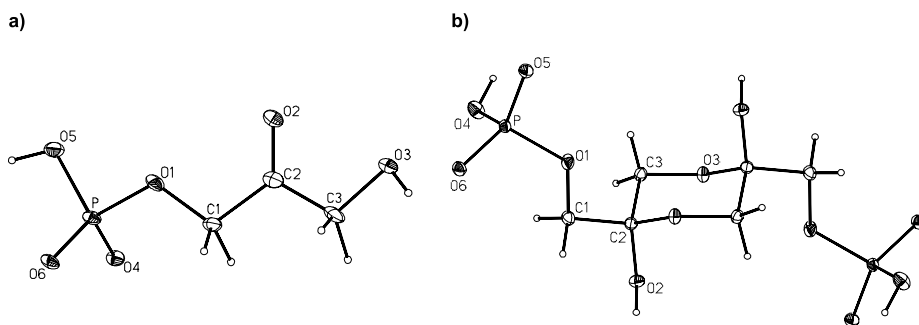
DHAP, podobnie jak DHA, w roztworze wodnym występuje w postaci mieszaniny dwóch form monomerycznych: ketonowej (K) i hydratu (H) (K:H 1:0.81) [198, 199]. Forma dimeryczna nie była dotąd wzmiankowana w literaturze, a jej ewentualna rola w procesach biochemicznych nie była brana pod uwagę (Schemat 11).



Schemat 11. Monomeryczne formy fosforanu dihydroksyacetonu (DHAP): ketonowa i forma hydratu. Forma dimeryczna nie była dotąd wzmiankowana w literaturze

W 2005 roku wykazano po raz pierwszy, że fosforan dihydroksyacetonu, podobnie jak dihydroksyaceton, w zależności od warunków, może występować zarówno w postaci dwóch form monomerycznych, jak i w postaci dimerycznej [197]. Otrzymano bowiem monokryształy dwu różnych soli monomerycznego DHAP ($\text{CaCl}(\text{DHAP}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{CaBr}(\text{DHAP}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) oraz sól amonową formy dimerycznej, $(\text{NH}_4)_2(\text{DHAP-dimer}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, na podstawie których określono po raz pierwszy strukturę molekularną fosforanu dihydroksyacetonu w ciele stałym (Rys. 5).

Aniony DHAP^- w obu kryształach przyjmują konformację rozciągniętą, w której geometria części cukrowej jest bardzo zbliżona do geometrii obserwowanej w cząsteczce monomerycznego dihydroksyacetonu, z charakterystycznym ułożeniem większości atomów niewodorowych w jednej płaszczyźnie.

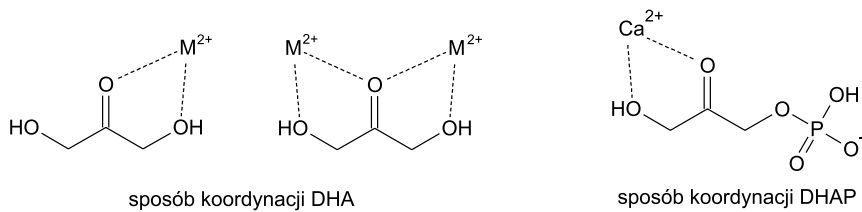


Rysunek 5. Struktura przestrzenna: a) monomerycznego DHAP^- (na przykładzie kryształu soli $\text{CaCl}(\text{DHAP}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) i b) dimerycznego $(\text{DHAP-dimer})^{2-}$ [197]

Podobnie jak w cząsteczce dimerycznego dihydroksyacetonu, pierścień 1,4-dioksanowy w centrosymetrycznym dianionie $(\text{DHAP-dimer})^{2-}$ przyjmuje konformację krzesłową (Rys. 5). Anion w kryształach jest izomerem *trans* z grupami hydroksylowymi usytuowanymi w pozycjach aksjalnych i fosfometylowymi w ekwatorialnych. Estrowe atomy tlenu podstawników fosfometylowych są zorientowane względem pierścienia 1,4-dioksanowego w konformacji *gauche-gauche* (w sposób bar-

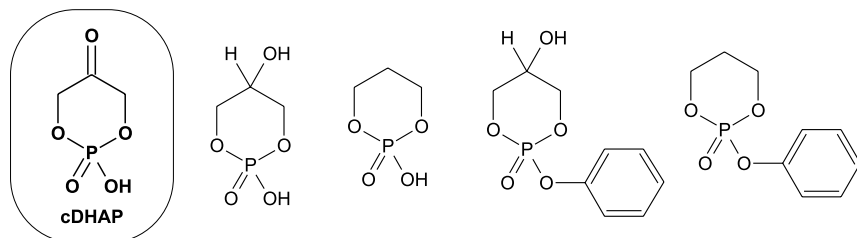
dzo podobny do obserwowanego w przypadku jednej z grup hydroksymetylowych w niecentrosymetrycznej cząsteczce formy δ DHA-dimer).

W obu kryształach pochodnych monomerycznego DHAP występuje ten sam typ koordynacji jonów DHAP⁻ do kationów wapniowych, który jak się wydaje, może być przyczyną szczególnej trwałości otrzymanych soli. W anionach można wyróżnić dwa regiony uczestniczące w koordynacji do metalu. Są to grupa fosforanowa i ugrupowanie α -hydroksykarbonylowe. Oba regiony anionu wiążą dwa różne kationy metalu chelatując je w sposób dwukleszczowy. Warto w tym miejscu podkreślić, że sposób koordynacji ugrupowania α -hydroksykarbonylowego do jonów Ca²⁺ jest taki sam jak w opisanych w rozdziale 3.1.1 kompleksach dihydroksyacetonu. Region α -hydroksykarbonylowy chelatuje kation wapniowy angażując karbonylowy i hydroksylowy atom tlenu (Rys. 6). Taki sposób koordynacji (z zachowaniem charakterystycznej planarności układu i określonymi wartościami kątów Ca...O=C) jest typowy dla tzw. α -chelatowania i był wcześniej obserwowany w α -hydroksykwasach [200].



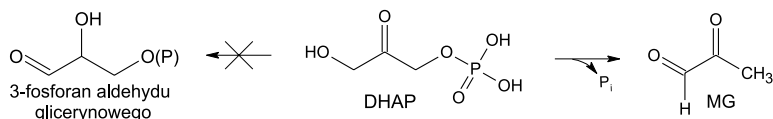
Rysunek 6. α -Chelatowanie jako typowy sposób koordynacji cząsteczek DHA i jonów DHAP⁻ do kationów metali

Należy jeszcze wspomnieć o cyklicznej formie fosforanu dihydroksyacetonu (cDHAP, Rys. 7), która to postać ostatnio wzbudza duże zainteresowanie [201]. Na podobne, występujące w żywych organizmach sześcioczłonowe fosforany o budowie bardzo zbliżonej do cDHAP zwrócono uwagę stosunkowo niedawno, kiedy okazało się, że niektóre z nich wykazują aktywność biologiczną. Wykazano na przykład, że 1,3-cykliczny fosforan gliceryny i jego pochodne, pokazane na Rys. 7, indukują procesy fosforylacji białek wewnątrzkomórkowych nawet przy mikromolowych stężeniach [202].



Rysunek 7. Wzory strukturalne cyklicznego fosforanu dihydroksyacetonu (cDHAP) oraz 1,3-cyklicznych fosforanów i fenylofosforanów glicerolu i 1,3-propanodiolu

Proces enolizacji DHAP, zamiast prowadzić do utworzenia 3-fosforanu aldehydu glicerynowego (patrz rozdział 3.1.1), skutkuje raczej hydrolizą DHAP, w wyniku której powstaje nieorganiczny fosforan i aldehyd pirogronowy (metyloglioksal, MG) (schemat poniżej) [203, 204]. Mechanizm, który zapobiega tworzeniu się toksycznego dla organizmu MG podczas enzymatycznej izomeryzacji DHAP do GAP katalizowanej przez TIM zostanie opisany w dalszej części tekstu.



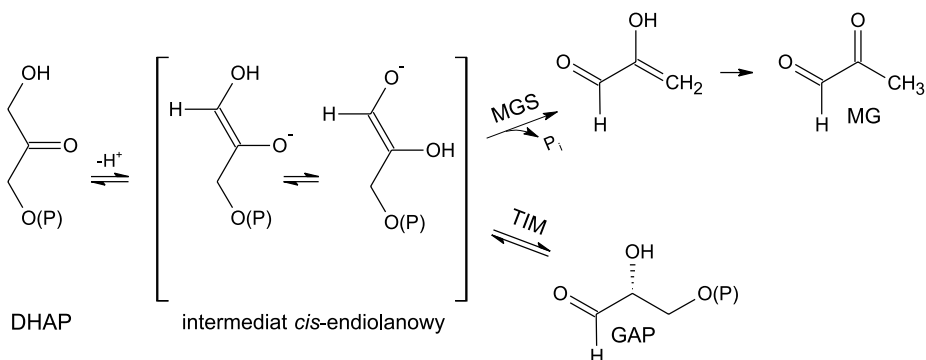
Wykazano, że w roztworach wodnych DHAP tworzy kompleksy z różnymi jonami, M^{2+} ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$) przy czym w koordynację zaangażowana jest tylko grupa fosforanowa. W mieszaninie wody i 1,4-dioksanu (1:1 v/v), znaczna część kompleksów (ok. 45%) występuje w postaci cyklicznych, siedmioczłonowych izomerów, w tworzenie których, obok grupy fosforanowej, zaangażowany jest również karbonylowy atom tlenu DHAP [205, 206].

3.2. DHAP I JEGO ANALOGI W KOMPLEKSACH BIAŁKOWYCH

Fosforan dihydroksyacetonu jest nietrwały zarówno w środowisku obojętnym czy kwaśnym, jak i zasadowym. Podczas hydrolizy, w której uwalniana jest grupa fosforanowa, powstaje jednak nie dihydroksyaceton, ale metyloglioksal, MG. Czas połowicznego zaniku DHAP (10 mM) przy pH 7 wynosi $\tau^{1/2} = 65$ godzin [155], natomiast w 1 N roztworze HCl, w temp. 100°C $\tau^{1/2} = 8,1$ minuty [203]. Oznacza to, że przy pH 1 po 30 minutach następuje hydroliza 90% początkowej ilości DHAP. Natomiast w 1 N roztworze wodorotlenku, w temp. pokojowej DHAP hydrolizuje całkowicie już w ciągu 20 minut [203], co wskazuje, że DHAP jest mniej stabilny w środowisku zasadowym niż w kwaśnym.

Wykazano, że pierwszym etapem hydrolizy i ewentualnej izomeryzacji DHAP jest enolizacja [207]. W roztworze wodnym intermedialny endiolanowy ulega natychmiastowej reakcji eliminacji z utworzeniem MG¹². Proces taki nie może zachodzić *in vivo*, gdyż DHAP musi być przekształcany w GAP, aby glikoliza mogła biec w sposób ciągły, a synteza toksycznego metyloglioksalu powinna być „pod kontrolą”. Dlatego w żywych organizmach procesy izomeryzacji i hydrolizy DHAP są kontrolowane za pomocą dwóch różnych enzymów: izomerazy fosfotriozowej, TIM, katalizującej izomeryzację DHAP do GAP, oraz syntazy metyloglioksalowej, MGS, katalizującej eliminację grupy fosforanowej z DHAP i syntezę MG.

¹² Reakcja eliminacji endiolu jest ok. 100 razy szybsza niż reakcja izomeryzacji [204].

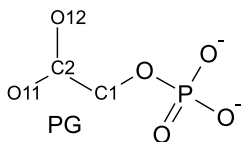
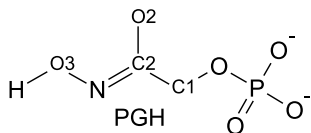


Schemat 12. Intermediat endiolanowy utworzony w wyniku deprotonacji DHAP ulega eliminacji nieenzymatycznej i w reakcji katalizowanej przez MGS albo izomeryzacji w reakcji katalizowanej przez TIM

Strukturę centrum aktywnego obu enzymów, a także mechanizmy reakcji przez nie katalizowanych ustalono przy pomocy metod rengenografii strukturalnej i spektroskopii NMR [208–221]. Wiadomo, że pierwszym etapem reakcji katalizowanych zarówno przez TIM jak i MGS jest utworzenie intermediatu endiolanowego (Schemat 12)¹³.

Postulowane są dwa mechanizmy umożliwiające zapobieganie powstawaniu toksycznego metylogliksalu z DHAP w reakcji katalizowanej przez TIM, który tworzony jest jednak z identycznego intermediatu endiolanowego w bardzo podobnym do TIM centrum katalitycznym MGS. Wiadomo, że TIM zmienia konformację ruchomej pętli izolującej związany w centrum aktywnym substrat [222–226]. Dodatkowo zakłada się, że związanie i utrzymanie DHAP w konformacji maksymalnie rozciągniętej, w której grupa fosforanowa leży w płaszczyźnie ugrupowania karbonylowego (ang. *in-plane*), utrudnia eliminację grupy fosforanowej i tworzenie się metylogliksalu [226].

Faktycznie struktury krystaliczne kompleksów TIM i MGS z analogiem intermediatu endiolanowego, fosfoglikolohydroksamianem, PGH (rysunek niżej),



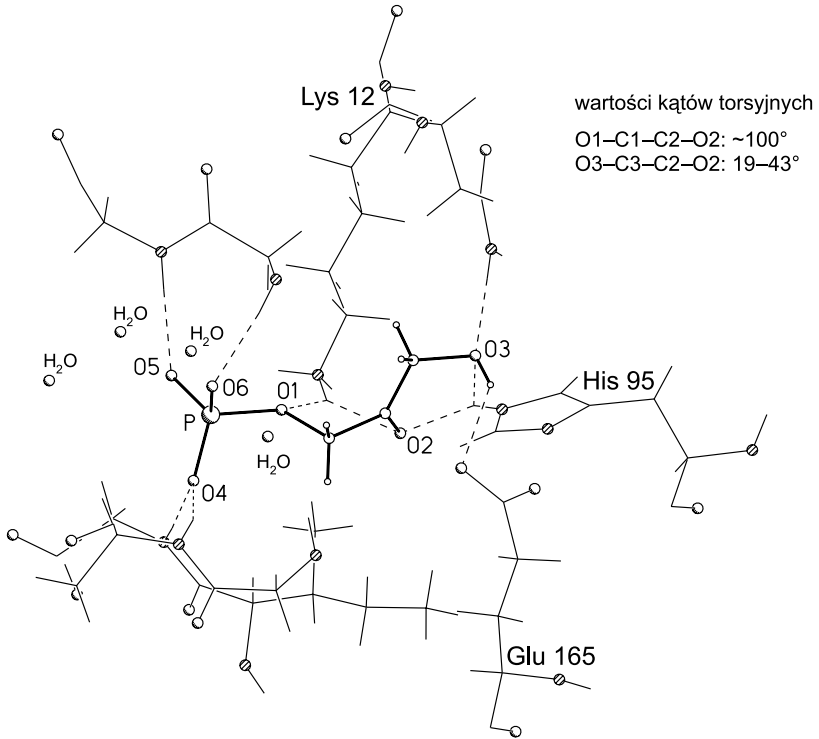
¹³ Nie wiadomo, czy intermediat w centrum katalitycznym ma postać endiolu, czy jonu endiolanowego.

dowodzą, że ten sam substrat przyjmuje różną konformację w centrum katalitycznym różnych enzymów. Kąty torsyjne $O(P)-C1-C2-O$, obrazujące orientację grupy fosforanowej względem reszty anionu, przyjmują wartości ok. -10° w przypadku kompleksu TIM-PGH [210] i ok. -38° w MGS-PGH¹⁴ [220]. PGH w kompleksie TIM-PGH przyjmuje planarną, rozciągniętą konformację, w której dwa atomy tlenu najbardziej istotne pod względem katalizowanej przez TIM reakcji (O_2 i O_3), są w orientacji *cis* względem siebie. Inny analog intermediatu endiolanowego, kwas fosfoglikolowy, PG przyjmuje konformację zgiętą w kompleksie z MGS [219]. Opiszana niedawno struktura krystaliczna kompleksu TIM-PG (o rozdzielczości do 0,83 Å) dowodzi natomiast, że analog ten może przyjmować różne konformacje po związaniu w centrum katalitycznym TIM. W badanym kryształce PG jest nieuporządkowany i obsadza dwie pozycje, w których kąt torsyjny $O(P)-C1-C2-O_{12}$ przyjmuje wartości -35° lub 0° [214]. Na podstawie rozważań teoretycznych sugeruje się jednak, że, o ile planarna konformacja substratu ma znaczenie dla zapewnienia jego stabilności, to być może nie jest to główny czynnik stabilizujący. Dużą rolę przypisuje się stabilizacji intermediatu przez oddziaływanie z otoczeniem (wiązania wodorowe) [227]. Faktem jest, że liczba wiązań wodorowych tworzonych przez grupę fosforanową substratu w centrum aktywnym MGS kilkakrotnie przewyższa liczbę analogicznych kontaktów tworzonych w centrum TIM.

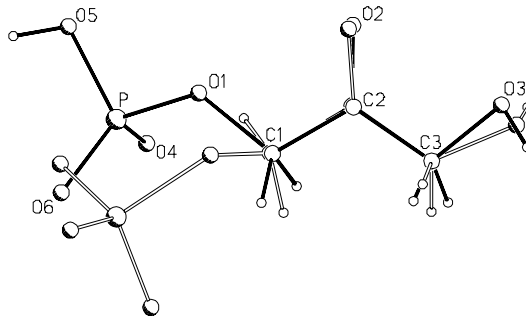
Niedawno wyznaczono strukturę krystaliczną kompleksu TIM z dianionem DHAP związanym w centrum aktywnym [213]. Prawie atomowa rozdzielczość (1,2 Å) pozwala wnioskować o geometrii substratu. Jak pokazano na Rys. 8, DHAP nie przyjmuje postulowanej rozciągniętej konformacji. Zarówno grupa fosforanowa, jak i hydroksylowa są wychylone z płaszczyzny reszty jonu. Istotne wydaje się porównanie budowy monoanionu $DHAP^-$ wyznaczonej na podstawie kryształu soli (np. $CaCl(DHAP) \cdot 3H_2O$) [197] z budową dianionu $DHAP^{2-}$ znajdującego się w centrum aktywnym izomerazy fosfotriozowej, TIM [213], (Rys. 8). Widoczne różnice w usytuowaniu estrowego i hydroksylowego atomu tlenu w stosunku do karbonyłowego O_2 mogą być spowodowane zarówno oddziaływaniami dianionu z aminokwasami centrum aktywnego enzymu, jak i stopniem jonizacji grupy fosforanowej.

¹⁴ Wartości określono na podstawie struktur krystalicznych o niskiej rozdzielczości (1,9 i 2,0 Å).

a)



b)



Rysunek 8. a) Struktura molekularna i kontakty międzycząsteczkowe jonu DHAP^{2-} związanego w centrum katalitycznym TIM [213]. Rysunki sporządzono na podstawie współrzędnych atomowych zdeponowanych w *Protein Data Bank* [228] (kod PDB: 1NEY). Etykiety atomów zmieniono na potrzeby pracy.

b) Porównanie struktury przestrzennej monoanionu DHAP^- obecnego w kryształach soli $\text{CaCl}(\text{DHAP})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [197] (linia gruba) ze strukturą dianionu DHAP^{2-} obecnego w centrum katalitycznym izomerazy fosfotriozowej, TIM (linia cienka podwojona). Punkty nałożenia – atomy węgla

4. METODY SYNTEZY DHAP

Jednym z głównych ograniczeń zastosowania DHAP-zależnych aldolaz w asymetrycznej syntezie organicznej, opisanego w rozdziale 2.2, jest niedostępność DHAP. Ze względu na cenę dostępnej w sprzedaży soli dilitowej, Li_2DHAP (25 mg, 123,3 •; 100 mg, 385,7 •)¹⁵ oraz na małą stabilność DHAP, stosuje się dwie metody jego pozyskiwania: 1) otrzymywanie roztworu DHAP drogą enzymatyczną w celu natychmiastowego użycia oraz 2) synteza chemiczna stabilnego prekursora DHAP, który w dowolnym czasie można poddać hydrolizie i zaraz po tym wykorzystać. DHAP próbowano też otrzymać przez bezpośrednią fosforylację DHA przy pomocy POCl_3 w acetonitrylu i pirydynie [155]. Metoda ta jednak nie prowadzi do izolacji produktu.

Metody enzymatyczne. Często stosowaną metodą enzymatyczną jest synteza DHAP z Fru-1,6-BP w obecności FruA i TIM [229]. Jednak obecność enzymu komplikuje izolację DHAP, a powstający jednocześnie GAP konkuruje z innymi aldehydami w późniejszych reakcjach kondensacji aldolowej. Innymi stosowanymi metodami enzymatycznymi są: 1) fosforylacja DHA w obecności kinazy glicerolowej (GK) i ATP oraz PEP (zapewniającego regenerację ATP *in situ*) [155, 230] oraz 2) utlenianie G-3P w obecności oksydazy glicerolofosforanowej (GPO) i O_2 [231, 232]. Niedawno pojawiły się enzymatyczne metody syntezy DHAP z glicerolu, w których stosuje się kaskadę enzymów (z ang. metody *one-pot*) zapewniających fosforylację glicerolu i późniejsze utlenianie powstałego G-3P [232, 233] (Schemat 13).

Metody chemiczne. Ponieważ metody enzymatyczne mają wiele ograniczeń (często są zbyt drogie, aby je stosować do syntezy na dużą skalę oraz prowadzą do zanieczyszczonych i trudnych do izolacji produktów), to metody chemiczne syntezy stabilnych prekursorów DHAP są zdecydowanie preferowane. Znane prekursory DHAP to głównie jego acetale i ich pochodne. Oznaczono je jako I–V na Schemacie 13 i wyróżniono przez obrysowanie ich linią przerywaną. Główne czynniki determinujące wybór prekursora DHAP to: 1) ilość etapów, koszt i całkowita wydajność jego syntezy oraz 2) wydajność, z jaką ulega on hydrolizie do DHAP.

Pierwsza synteza stabilnego prekursora DHAP (I) została opisana w 1956 roku przez Ballou i Fischera [234, 235]. Prekursor I otrzymywany w postaci soli bis(cykloheksyloamoniowej), pomimo długiej (ośmioetapowej; 1a–g na Schemacie 13) i dość trudnej syntezy, jest bardzo atrakcyjny, gdyż jego kwasowa hydroliza prowadzi do niemal ilościowego otrzymania DHAP. Metodą z 1956 roku otrzymywano nawet 5–15 g DHAP. Analogicznie można otrzymać acetal dietylowy.

Podobnie można prekursor V przekształcić w DHAP z wysoką wydajnością (> 95%), ale wymaga on długiej, w dodatku chemiczno-enzymatycznej syntezy

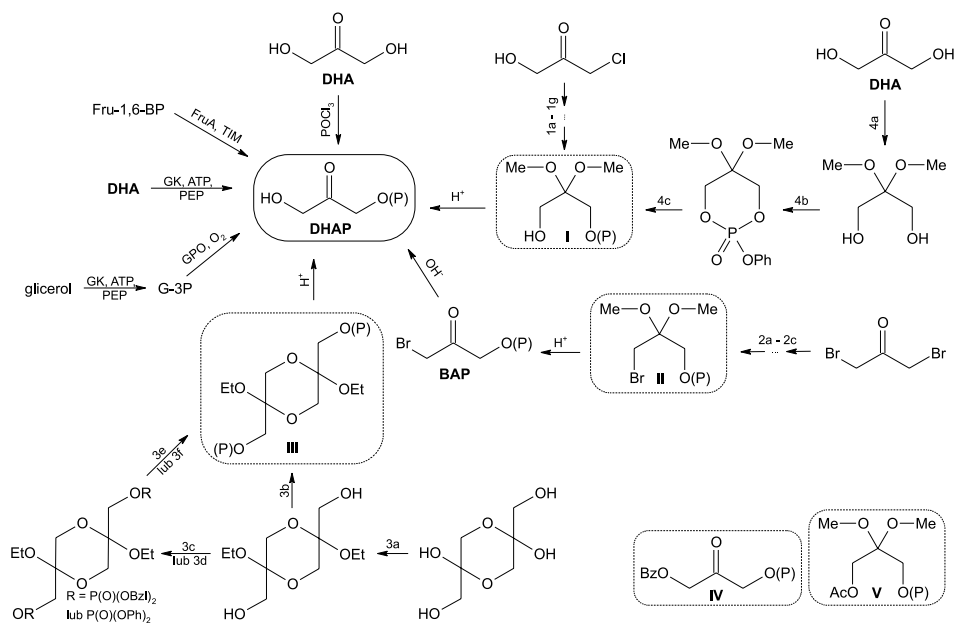
¹⁵ Ceny wg katalogu *Fluka* 2005/2006.

[236, 237]. Prekursor IV wymaga hydrogenolizy (H_2 , Pd/C) przed użyciem, przez co nie jest on syntetycznie interesujący [238].

Syntezy prekursorów II i III są stosunkowo proste, natomiast wydajności reakcji ich hydrolizy do DHAP są niskie i przeważnie nie przekraczają 70%. Dodatkowo hydroliza prekursora II wymaga dwóch etapów, z których pierwszy prowadzi do otrzymania 3-bromohydroksyacetonu (BAP) [157, 239], silnego i nieodwracalnego inhibitora TIM.

Syntezy prekursora III są z reguły dwu- lub trój etapowe, w zależności od metody fosforylacji 2,5-dietoksy-2,5-bis(hydroksymetylo)-1,4-dioksanu utworzonego z dihydroksyacetonu. Metoda wykorzystująca bezpośrednią fosforylację przy pomocy $POCl_3$ prowadzi do otrzymania prekursora III w postaci soli barowej [240]. Zastosowanie innych odczynników fosforylujących, $(BzO)_2PNEt_2/1,2,4$ -triazol [241] lub $(PhO)_2P(O)Cl/py$ [242], prowadzi do otrzymania prekursora III w postaci soli trisodowej (nie wymaga zatem pracy z toksycznymi solami baru), ale stwarza konieczność używania drogich katalizatorów palladowych lub platynowych i pracy z gazowym wodorem.

Najbardziej interesująca wydaje się być trój etapowa, niedroga i stosunkowo prosta metoda syntezy soli bis(cykloheksyloamoniowej) prekursora I opisana w 1999 roku przez Ferroniego i wsp. [243] (4a–c, Schemat 13).



Schemat 13. Wybrane metody syntezy DHAP i jego prekursorów. Warunki reakcji: 1a: aceton, H^+ ; 1b: KOH; 1c: $(AcO)_4Pb$; 1d: H^+ ; 1e: $HC(OMe)_3$; 1f: $(PhO)_2P(O)Cl$; 1g: (i) H_2 -Pt; (ii) OH^- ; 2a: MeONa, MeOH; 2b: $P(OBzl)_3$, I_2 , py, CH_2Cl_2 ; 2c: H_2 , Pd/C, MeOH; 3a: $HC(OEt)_3$, EtOH, kat. H_2SO_4 ; 3b: (i) $POCl_3$; (ii) $H_2O/HCO_3^-/OH^-$; (iii) $MgCl_2/NH_4Cl$; (iv) $BaCl_2/EtOH$; 3c (dla $R=P(O)(OBzl)_2$): (i) $(BzO)_2PNEt_2$, 1,2,4-triazol; (ii) H_2O_2 ; 3d (dla $R=P(O)(OPh)_2$): $(PhO)_2P(O)Cl$, py; 3e (dla $R=P(O)(OBzl)_2$): H_2 , Pd/C, EtOH; 3f (dla $R=P(O)(OPh)_2$): H_2 , PtO₂; 4a: $HC(OMe)_3$, MeOH, kat. TsOH; 4b: $PhOP(O)Cl_2$, py; 4c: 0.1 M Ba(OH)₂

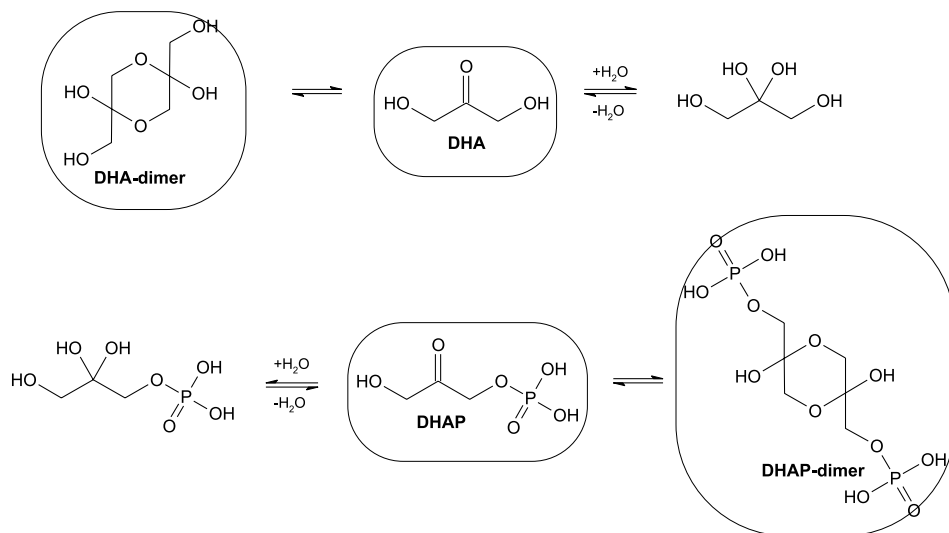
Największą wadą tej, mimo wszystko, bardzo dobrej metody syntezy prekursora I jest stosunkowo niska całkowita wydajność (19%), co spowodowane jest głównie niską wydajnością pierwszego etapu syntezy (41%). Wykazano jednak, że zastosowanie innego czynnika acetalizującego: 2,2-dimetoksypropanu, pozwala zwiększyć wydajność tej reakcji do 70% [189, 244].

PODSUMOWANIE

W naturze fosforan dihydroksyacetonu (DHAP) bierze udział w licznych reakcjach enzymatycznych będących kluczowymi procesami dla życia każdego żywego organizmu. Choć obecny stan wiedzy nie pozwala jeszcze na jasne określenie roli dihydroksyacetonu (DHA) w funkcjonowaniu organizmów żywych, to wiadomo na pewno, że jego ufosforylowany analog jest powszechnie występującym składnikiem budulcowym i kluczowym intermediatem w procesach przemian energii i wszelkich biosyntezach. W pracy została przedstawiona rola DHAP w metabolizmie węglowodanów, a także w przemianach glicerolu i kwasów tłuszczowych.

Z drugiej strony, opisano szerokie zastosowanie reakcji enzymatycznych (zachodzących w żywych organizmach) w syntezie asymetrycznej, głównie w syntezie węglowodanów i związków pokrewnych. Zastosowanie czterech komplementarnych DHAP-zależnych aldolaz *in vitro* stwarza możliwości syntezy wysoce stereo-, a często i regioselektywnej. Podobnie, przedstawiono też przykłady cyklicznych i niecyklicznych analogów DHA, które zaprojektowano z myślą o bezpośrednich, nieenzymatycznych, organokatalitycznych reakcjach addycji aldolowej.

Przedstawiono opisane dotychczas w literaturze chemiczne metody syntetyczne umożliwiające otrzymanie fosforanu dihydroksyacetonu. Ponadto dokonano przeglądu wiedzy na temat struktury dihydroksyacetonu, jak i zaprezentowano najnowsze wyniki badań strukturalnych nad DHAP. Wykazano, że fosforan dihydroksyacetonu, podobnie jak dihydroksyaceton, w zależności od warunków, może występować zarówno w postaci dwóch form monomerycznych (ketonu i *gem*-diolu typowych dla roztworów wodnych), jak i w postaci dimerycznej (typowej prawdopodobnie dla ciała stałego (Schemat 14)).



Schemat 14. Znane formy dihydroksyacetonu (wyżej) i fosforanu dihydroksyacetonu (niżej). Wyróżniono przez obrysowanie formy, których strukturę zbadano metodami analizy rentgenowskiej

PODZIĘKOWANIE

Autorzy pragną wyrazić podziękowania dla Komitetu Badań Naukowych za częściowe finansowanie badań nad dihydroksyacetonem i fosforanem dihydroksyacetonu w ramach projektu nr 3 T09A 047 27.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] F.H. Westheimer, *Science*, 1987, **235**, 1173.
- [2] *Nobel Lectures, Physiology or Medicine 1922–1941*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1965. (O.F. Meyerhof, Nobel Lecture, 1923; A.V. Hill, Nobel Lecture, 1923).
- [3] *Nobel Lectures, Chemistry 1901–1921*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1966. (E. Büchner, Nobel Lecture, 1907).
- [4] L.F. Leloir, C.E. Cardini, *Sugar Phosphates* [w:] M. Florkin, E.H. Stotz, (red.) *Comprehensive Biochemistry*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1963; Vol. 5, rozdział IV, ss. 113–145.
- [5] *Nobel Lectures, Chemistry 1922–1941*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1966. (A. Harden, Nobel Lecture, 1929; H. von Euler, Nobel Lecture, 1930).
- [6] *A History of the Max Planck Institute for Medicinal Research. Otto Meyerhof and the Physiology Department: the Birth of Modern Biochemistry*, <http://sun0.mpimf-heidelberg.mpg.de/History/Meyerhof.html>.
- [7] L. Stryer, *Biochemia* (przekład zbiorowy pod redakcją J. Augustyniaka i J. Michejdy z czwartego wyd. amerykańskiego), Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997.

- [8] *Nobel Lectures, Physiology or Medicine 1942–1962*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1964. (C.F. Cori, G.T. Cori, Nobel Lecture, 1947; B.A. Houssay, Nobel Lecture, 1947; H.A. Krebs, Nobel Lecture, 1953; F.A. Lipmann, Nobel Lecture, 1953).
- [9] *Nobel Lectures, Chemistry 1942–1962*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1964. (M. Calvin, Nobel Lecture, 1961).
- [10] *Nobel Lectures, Physiology or Medicine 1963–1970*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1972. (K. Bloch, Nobel Lecture, 1964; F. Lynen, Nobel Lecture, 1964).
- [11] *Nobel Lectures, Chemistry 1963–1970*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1972. (L.F. Leloir, Nobel Lecture, 1970).
- [12] R.K. Murray, D.K. Granner, P.A. Mayes, V.W. Rodwell, *Biochemia Harpera*, wyd. trzecie, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1994.
- [13] C. Jura, H. Krzanowska, (red.) *Leksykon Biologiczny*, Wiedza Powszechna, Warszawa 1992.
- [14] R.G. Forage, E.C. Lin, *J. Bacteriol.*, 1982, **151**, 591.
- [15] S. Saint-Amans, L. Girbal, J. Andrade, K. Ahrens, P. Soucaille, *J. Bacteriol.*, 2001, **183**, 1748.
- [16] Y.T. Ro, C.Y. Eom, T. Song, J.W. Cho, Y.M. Kim, *J. Bacteriol.*, 1997, **179**, 6041.
- [17] M. Schurmann, G.A. Sprenger, *J. Biol. Chem.*, 2001, **276**, 11055.
- [18] J.L. Ivy, *Med. Sci. Sports Exerc.*, 1998, **30**, 837.
- [19] N. Akhtar, A. Blomberg, L. Adler, *FEBS Lett.*, 1997, **403**, 173.
- [20] M.Q. Stewart, R.D. Esposito, J. Gowani, J.M. Goodman, *J. Cell Sci.*, 2001, **114**, 2863.
- [21] M. Molin, J. Norbeck, A. Blomberg, *J. Biol. Chem.*, 2003, **278**, 1415.
- [22] *Recommendations of the Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology on the Nomenclature and Classification of Enzyme-Catalysed Reactions*, <http://www.chem.qmul.ac.uk/iubmb/enzyme/> oraz <http://www.chem.qmul.ac.uk/iubmb/enzyme/supplements/sup5/> (suplement 5); Wersja drukowana: *Enzyme Nomenclature*, Academic Press, San Diego, California 1992 oraz *Eur. J. Biochem.*, 1999, 264, 610 (supl. 5).
- [23] R. Gutknecht, R. Beutler, L.F. Garcia-Alles, U. Baumann, B. Erni, *EMBO J.*, 2001, **20**, 2480.
- [24] C. Siebold, I. Arnold, L.F. Garcia-Alles, U. Baumann, B. Erni, *J. Biol. Chem.*, 2003, **278**, 48236.
- [25] C. Siebold, I. Arnold, L.F. Garcia-Alles, B. Erni, U. Baumann, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2003, **100**, 8188.
- [26] L.F. Garcia-Alles, C. Siebold, T.L. Nyffeler, K. Flükiger-Brühwiler, P. Schneider, H.-B. Bürgi, U. Baumann, B. Erni, *Biochemistry*, 2004, **43**, 13037.
- [27] F. Hynne, S. Dano, P.G. Sorensen, *Biophys. Chem.*, 2001, **94**, 121.
- [28] M. Bali, S.R. Thomas, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la vie / Life Sciences*, 2001, **324**, 185.
- [29] W.G. Ferrier, *Acta Cryst.*, 1963, **16**, 1023.
- [30] G.M. Brown, H.A. Levy, *Science*, 1965, **147**, 1038.
- [31] S.S.C. Chu, G.A. Jeffrey, *Acta Cryst.*, 1968, **B24**, 830.
- [32] G.M. Brown, H.A. Levy, *Acta Cryst.*, 1979, **B35**, 656.
- [33] A. Mostad, *Acta Chem. Scand.*, 1994, **48**, 276.
- [34] M.L.C.E. Kouwijzer, B.P. van Eijck, H. Kooijman, J. Kroon, *Acta Cryst.*, 1995, **B51**, 209.
- [35] R.C.G. Killean, W.G. Ferrier, D.W. Young, *Acta Cryst.*, 1962, **15**, 911.
- [36] E. Hough, S. Neidle, D. Rogers, P.G.H. Troughton, *Acta Cryst.*, 1973, **B29**, 365.
- [37] G. Ferguson, B. Kaitner, B.E. Connett, D.F. Rendle, *Acta Cryst.*, 1991, **B47**, 479.
- [38] Y. Cho, R.B. Honzatko, *Acta Cryst.*, 1990, **C46**, 587.
- [39] R.L. Snyder, R.D. Rosenstein, *Acta Cryst.*, 1971, **B27**, 1969.
- [40] Y. Sugawara, H. Iwasaki, *Acta Cryst.*, 1984, **C40**, 389.
- [41] T. Lis, *Carbohydr. Res.*, 1992, **229**, 33.
- [42] a) T. Lis, *Carbohydr. Res.*, 1985, **135**, 187.
b) N. Narendra, M.A. Viswamitra, *Acta Cryst.*, 1985, **C41**, 1621.

- [43] S.K. Katti, T.P. Seshadri, M.A. Viswamitra, *Acta Cryst.*, 1982, **B38**, 1136.
- [44] T. Lis, *Acta Cryst.*, 1991, **C47**, 642.
- [45] T. Lis, *Acta Cryst.*, 1990, **C46**, 95.
- [46] T. Lis, *Acta Cryst.*, 1986, **C42**, 1745.
- [47] N. Narendra, T.P. Seshadri, M.A. Viswamitra, *Acta Cryst.*, 1985, **C41**, 1612.
- [48] N. Narendra, T.P. Seshadri, M.A. Viswamitra, *Acta Cryst.*, 1985, **C41**, 31.
- [49] S. Cerrini, V.M. Coiro, D. Lamba, G.M.B. Bisso, *Carbohydr. Res.*, 1986, **147**, 183.
- [50] T. Lis, L.B. Jerzykiewicz, *Acta Cryst.*, 1995, **C51**, 1001.
- [51] P.F. Fewster, R.H. Fenn, *Acta Cryst.*, 1982, **B38**, 282.
- [52] T. Lis, L.B. Jerzykiewicz, *Acta Cryst.*, 1996, **C52**, 129.
- [53] L.B. Jerzykiewicz, T. Lis, *Acta Cryst.*, 1997, **C53**, 1249.
- [54] K. Kamiya, W.B.T. Cruse, O. Kennard, *Biochem. J.*, 1983, **213**, 217.
- [55] L. Jerzykiewicz, Praca doktorska, Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław, 1995.
- [56] A. Mostad, E. Rosenqvist, *Acta Chem. Scand.*, 1971, **25**, 147.
- [57] L.B. Jerzykiewicz, T. Lis, *Acta Cryst.*, 1998, **C54**, 2015.
- [58] T. Lis, *Acta Cryst.*, 1985, **C41**, 1578.
- [59] A. Weichsel, T. Lis, M. Kuczek, *Carbohydr. Res.*, 1989, **194**, 63.
- [60] T. Lis, *Acta Cryst.*, 1996, **C52**, 2720.
- [61] A. Weichsel, T. Lis, M. Kuczek, *Acta Cryst.*, 1991, **C47**, 2164.
- [62] T. Zych, I. Turowska-Tyrk, T. Lis, *Acta Cryst.*, 2000, **C56**, 818.
- [63] S.K. Katti, M.V. Hosur, M.A. Viswamitra, *Acta Cryst.*, 1981, **B37**, 834.
- [64] T. Lis, *Acta Cryst.*, 1991, **C47**, 429.
- [65] M.V. Hosur, M.A. Viswamitra, *Acta Cryst.*, 1981, **B37**, 839.
- [66] T. Lis, *Acta Cryst.*, 1987, **C43**, 1898.
- [67] A. Weichsel, T. Lis, *Pol. J. Chem.*, 1994, **68**, 2079.
- [68] D.G. Watson, O. Kennard, *Acta Cryst.*, 1973, **B29**, 2358.
- [69] A. Weichsel, T. Lis, *Acta Cryst.*, 1989, **C45**, 1177.
- [70] T. Lis, *Acta Cryst.*, 1992, **C48**, 424.
- [71] T. Lis, M. Kuczek, *Acta Cryst.*, 1991, **C47**, 1598.
- [72] A. Weichsel, T. Lis, *Acta Cryst.*, 1990, **C46**, 472.
- [73] A. Weichsel, T. Lis, *Acta Cryst.*, 1990, **C46**, 962.
- [74] M. Souhassou, P.M. Schaefer, R.H. Blessing, *Acta Cryst.*, 1996, **B52**, 865.
- [75] K. Harata, N. Sakabe, J. Tanaka, *Acta Cryst.*, 1977, **B33**, 210.
- [76] S.S. Tavale, L.M. Pant, A.B. Biswas, *Acta Cryst.*, 1961, **14**, 1281.
- [77] W. Rach, G. Kiel, G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1988, **563**, 87.
- [78] B. Kratochvil, J. Ondracek, J. Krechl, J. Hasek, *Acta Cryst.*, 1987, **C43**, 2182.
- [79] T. Ruman, Z. Ciunik, E. Szklanny, S. Wołowicz, *Polyhedron*, 2002, **21**, 2743.
- [80] F. Orosz, B.G. Vértessy, S. Hollán, M. Horányi, J. Ovádi, *J. Theor. Biol.*, 1996, **182**, 437.
- [81] F. Orosz, G. Wágner, K. Liliom, J. Kovács, K. Baróti, M. Horányi, T. Farkas, S. Hollán, J. Ovádi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2000, **97**, 1026.
- [82] D. Capitano, A. Merico, B.M. Ranzi, C. Compagno, *Res. Microbiol.*, 2002, **153**, 593.
- [83] A. Ationu, A. Humphries, M.R.A. Lalloz, R. Arya, B. Wild, J. Warrilow, J. Morgan, A.J. Bellingham, D.M. Layton, *Blood*, 1999, **94**, 3193.
- [84] A. Ationu, A. Humphries, B. Wild, T. Carr, A. Will, R. Arya, D.M. Layton, *Lancet*, 1999, **353**, 1155.
- [85] R. Arya, M.R.A. Lalloz, K.H. Nicolaides, A.J. Bellingham, D.M. Layton, *Blood*, 1996, **87**, 4507.
- [86] A. Anderson, R.A. Cooper, *FEBS Lett.*, 1969, **4**, 19.
- [87] J. Schwender, J.B. Ohlrogge, Y. Schachar-Hill, *J. Biol. Chem.*, 2003, **278**, 29442.

- [88] U. Schreiber, FEBS Lett., 1980, **122**, 121.
- [89] M.H.N. Hoefnagel, O.K. Atkin, J.T. Wiskich, Biochim. Biophys. Acta, 1998, **1366**, 235.
- [90] M. Paul, T. Pellny, O. Goddijn, Trends Plant Sci., 2001, **6**, 197.
- [91] A. Flechnera, W. Grossa, W.F. Martinb, C. Schnarrenbergera, FEBS Lett., 1999, **447**, 200.
- [92] T.C. Koekemoer, D. Litthauer, W. Oelofsen, Int. J. Biochem. Cell Biol., 1995, **27**, 625.
- [93] Y. Wei, C. Periappuram, R. Datla, G. Selvaraj, J. Zou, J. Plant Physiol. Biochem., 2001, **39**, 841.
- [94] N. Sharma, A. Phutela, S.P. Malhotra, R. Singh, Plant Sci., 2001, **160**, 603.
- [95] C.M. Finnerty, V. Charrier, A. Claiborne, P.A. Karplus, Acta Cryst., 2002, **D58**, 165.
- [96] J. Choe, D. Guerra, P.A.M. Michels, W.G.J. Hol, J. Mol. Biol., 2003, **329**, 335.
- [97] M. Nishihara, T. Yamazaki, T. Oshima, Y. Koga, J. Bacteriol., 1999, **181**, 1330.
- [98] H. Daiyasu, T. Hiroike, Y. Koga, H. Toh, Protein Eng., 2002, **15**, 987.
- [99] Y. Koga, N. Sone, S. Noguchi, H. Morii, Biosci. Biotechnol. Biochem., 2003, **67**, 1605.
- [100] K. Athenstaedt, S. Weys, F. Paltauf, G. Daum, J. Bacteriol., 1999, **181**, 1458.
- [101] C. Pagčs, M.-F. Simon, P. Valet, J.S. Saulnier-Blache, Prostaglandins other Lipid Mediators, 2001, **64**, 1.
- [102] K. Athenstaedt, G. Daum, Eur. J. Biochem., 1999, **266**, 1.
- [103] A.G. Dawson, G.J. Cooney, FEBS Lett., 1978, **91**, 169.
- [104] G. Demmano, E. Selegny, J.C. Vincent, Bioelectrochemistry, 1996, **40**, 239.
- [105] A. Atlante, S. Gagliardi, E. Marra, P. Calissano, S. Passarella, J. Neurochem., 1999, **73**, 237.
- [106] B.M. Bakker, P.A.M. Michels, F.R. Opperdoes, H.V. Westerhoff, J. Biol. Chem., 1999, **274**, 14551.
- [107] W. Shen, Y. Wei, M. Dauk, Z. Zheng, J. Zou, FEBS Lett., 2003, **536**, 92.
- [108] D.M. Schlossman, R.M. Bell, J. Biol. Chem., 1976, **251**, 5738.
- [109] A.K. Hajra, Prog. Lipid Res., 1995, **34**, 343.
- [110] R.A. Coleman, T.M. Lewin, D.M. Muoio, Annu. Rev. Nutr., 2000, **20**, 77.
- [111] R.L. Wykle, C. Piantadosi, F. Snyder, J. Biol. Chem., 1972, **247**, 2944.
- [112] S.J. Friedberg, S.T. Weintraub, M.R. Singer, R.C. Greene, J. Biol. Chem., 1982, **258**, 136.
- [113] T.-c. Lee, Biochim. Biophys. Acta, 1998, **1394**, 129.
- [114] E.C.J.M. de Vet, L. Ijlst, W. Oostheim, C. Dekker, H.W. Moser, H. van den Bosch, R.J.A. Wanders, J. Lipid. Res., 1999, **40**, 1998.
- [115] A.N. Phipps, M.J. Connock, P. Johnson, K. Burdett, Mol. Cell. Biochem., 2000, **203**, 119.
- [116] R. Ofman, S. Lajmir, R.J.A. Wanders, Biochem. Biophys. Res. Commun., 2001, **281**, 754.
- [117] T.-P. Thai, C. Rodemer, J. Worsch, A. Hunziker, K. Gorgas, W.W. Just, FEBS Lett., 1999, **456**, 263.
- [118] L. Sztriha, L.I. Al-Gazali, R.J. Wanders, R. Ofman, M. Nork, G.G. Lestringant, Dev. Med. Child. Neurol., 2000, **42**, 492.
- [119] A. Alkan, R. Kutlu, C. Yakinci, A. Sigirci, M. Aslan, K. Sarac, Magn. Reson. Imaging, 2003, **21**, 77.
- [120] J.M. Fu, S.W. Dusza, A.C. Halpern, J. Am. Acad. Dermatol., 2004, **50**, 706.
- [121] J. Arct, *O Kosmetykach Praktycznie*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1987, ss. 64–67.
- [122] W. Malinka, *Zarys Chemii Kosmetycznej*, Volumed, Wrocław 1999, rozdział 15, ss. 247–250.
- [123] S. Levy, J. Am. Acad. Dermatol., 1992, **27**, 989.
- [124] S.B. Levy, Dermatol. Clin., 2000, **18**, 591.
- [125] B.-C. Nguyen, I.E. Kochevar, Br. J. Dermatol., 2003, **149**, 332.
- [126] S.B. Levy, Dermatol. Ther., 2001, **14**, 215.
- [127] B.-C. Nguyen, I.E. Kochevar, J. Invest. Dermatol., 2003, **120**, 655.
- [128] R.V. Lloyd, A.J. Fong, R.M. Sayre, J. Invest. Dermatol., 2001, **117**, 740.
- [129] I. Syrový, J. Biochem. Biophys. Meth., 1993, **28**, 115.
- [130] A.S. Acharya, Y.J. Cho, B.N. Manjula, Biochemistry, 1988, **27**, 4522.

- [131] D.L. Vander Jagt, B. Robinson, K.K. Taylor, L.A. Hunsaker, *J. Biol. Chem.*, 1992, **267**, 4364.
- [132] F.J. Tessier, V.M. Monnier, L.M. Sayre, J.A. Kornfield, *Biochem. J.*, 2003, **369**, 705.
- [133] A.B. Petersen, H.C. Wulf, R. Gniadecki, B. Gajkowska, *Mutat. Res.*, 2004, **560**, 173.
- [134] V.M. Monnier, R.R. Kohn, A. Cerami, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1984, **81**, 583.
- [135] A. Adams, K.A. Tehrani, M. Keršienė, N.D. Kimpe, *J. Agric. Food Chem.*, 2004, **52**, 5685.
- [136] P. Lessard, M.R. Lefrancois, J.F. Bernier, *Polut. Sci.*, 1993, **72**, 535.
- [137] R.T. Stanko, J.E. Arch, *Int. J. Obes. Relat. Metab. Disord.*, 1996, **20**, 925.
- [138] R.T. Stanko, W.F. Diven, R.J. Robertson, R.J. Spina, R.W. Galbreath, J.J. Reilly, F.L. Goss, *J. Sports Sci.*, 1993, **11**, 17.
- [139] C.R. Taylor, C. Kwangstith, J. Wimberly, N. Kollias, R.R. Anderson, *Arch. Dermatol.*, 1999, **135**, 540.
- [140] H. Niknahad, E. Ghelichkhani, *Toxicol. Lett.*, 2002, **132**, 95.
- [141] D.A. Evans, L.R. McGee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 2876.
- [142] J.R. Stille, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 1664.
- [143] Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 6405.
- [144] J. Nokami, T. Mandai, H. Watanabe, H. Ohyama, J. Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 4126.
- [145] E.M. Arnett, F.J. Fisher, M.A. Nichols, A.A. Ribeiro, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 801.
- [146] T. Bach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 417.
- [147] B. List, D. Shabat, G. Zhong, J.M. Turner, A. Li, T. Bui, J. Anderson, R.A. Lerner, C.F. Barbas III, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 7283.
- [148] T.D. Machajewski, C.-H. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 1352.
- [149] I. Henderson, K.B. Sharpless, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 558.
- [150] M.D. Bednarski, E.S. Simon, N. Bischofberger, W.-D. Fessner, M.-J. Kim, W. Lees, T. Saito, H. Waldmann, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 627.
- [151] E.J. Toone, E.S. Simon, M.D. Bednarski, G.M. Whitesides, *Tetrahedron*, 1989, **45**, 5365.
- [152] W. Schmid, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 9670.
- [153] M.-J. Kim, I.T. Lim, H.-J. Kim, C.-H. Wong, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1997, **8**, 1507.
- [154] D. Crestia, C. Guérard, J. Bolte, C. Demuynck, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2001, **11**, 207.
- [155] C.-H. Wong, G.M. Whitesides, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 3199.
- [156] M.-L. Valentin, J. Bolte, *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**, 8103.
- [157] C. André, C. Demuynck, T. Gefflaut, C. Guérard, L. Hecquet, M. Lemaire, J. Bolte, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 1998, **5**, 113.
- [158] R. Schoevaart, F. van Rantwijk, R.A. Sheldon, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1999, **10**, 705.
- [159] A. Ozaki, E.J. Toone, C.H. von der Osten, A.J. Sinskey, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 4970.
- [160] K.K.-C. Liu, T. Kajimoto, L. Chen, Z. Zhong, Y. Ichikawa, C.-H. Wong, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 6280.
- [161] W.-D. Fessner, J. Badia, O. Eyrisch, A. Schneider, G. Sinerius, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 5231.
- [162] D. Franke, T. Machajewski, C.-C. Hsu, C.-H. Wong, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 6828.
- [163] L. Espelt, T. Parella, J. Bujons, C. Solans, J. Joglar, A. Delgado, P. Clapés, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 4887.
- [164] C.-H. Wong, R.L. Halcomb, Y. Ichikawa, T. Kajimoto, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 412.
- [165] H.J.M. Gijzen, L. Qiao, W. Fitz, C.-H. Wong, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 443.
- [166] C. Augé, D.H.G. Crout, *Carbohydr. Res.*, 1997, **305**, 307.
- [167] C. André, C. Guérard, L. Hecquet, C. Demuynck, J. Bolte, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 1998, **5**, 459.
- [168] K.M. Koeller, C.-H. Wong, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 4465.
- [169] W.-D. Fessner, V. Helaine, *Curr. Opin. Biotech.*, 2001, **12**, 574.
- [170] R. Duncan, D.G. Drueckhammer, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 438.

- [171] C. Guérard, C. Demuynck, J. Bolte, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 4181.
- [172] M. Schürmann, M. Schürmann, G.A. Sprenger, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2002, **19–20**, 247.
- [173] G. Guanti, L. Banfi, T. Zannetti, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 3181.
- [174] M. Schuster, W.-F. He, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 2289.
- [175] M. Schuster, S. Blechert, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1999, **10**, 3139.
- [176] L. Azéma, F. Bringaud, C. Blonski, J. Périé, *Bioorg. Med. Chem.*, 2000, **8**, 717.
- [177] F. Moris-Varas, X.-H. Qian, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 7647.
- [178] M.L. Mitchell, L.V. Lee, C.-H. Wong, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 5691.
- [179] D. Enders, M. Voith, A. Lenzen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 1304 (i prace tam cytowane).
- [180] K.S. Kim, S.D.Hong, *Tetrahedron Lett.* 2000, **41**, 5909.
- [181] A. Córdova, W. Notz, C.F. Barbas III, *Chem. Commun.*, 2002, 3024.
- [182] D. Enders, C. Grondal., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 1210.
- [183] B. Westermann, C. Neuhaus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4077.
- [184] D. Enders, C. Grondal, M. Vrettou, G. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4079.
- [185] M. Senma, Z. Taira, K. Osaki, T. Taga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1973, 880.
- [186] C.W. Lehmann, P. Luger, *Z. Kristallogr.*, 1991, **195**, 49.
- [187] G.A. Jeffrey, *Acta Cryst.*, 1990, **B46**, 89.
- [188] Cambridge Structural Database (CSD); F.H. Allen, *Acta Cryst.*, 2002, **B58**, 380.
- [189] K. Ślepokura, T. Lis, *Carbohydr. Res.*, 2004, **339**, 1995.
- [190] R.P. Bell, E.C. Baughan, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1947 (i prace tam cytowane).
- [191] L. Davis, *Bioorg. Chem.*, 1973, **2**, 197.
- [192] Y. Kobayashi, T. Igarashi, H. Takahashi, K. Higashi, *J. Mol. Struct.*, 1976, **35**, 85.
- [193] H.H. Strain, W.H. Dore, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2649.
- [194] Y. Kobayashi, H. Takahashi, *Spectrochim. Acta*, 1979, **35A**, 307.
- [195] V.A. Yaylayan, A.A. Ismail, *Carbohydr. Res.*, 1995, **276**, 253.
- [196] V.A. Yaylayan, S. Harty-Majors, A.A. Ismail, *Carbohydr. Res.*, 1999, **318**, 20.
- [197] K. Ślepokura, Praca doktorska, Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław, 2005.
- [198] G.R. Gray, R. Barker, *Biochemistry*, 1970, **9**, 2454.
- [199] M.R. Webb, D.N. Standring, J.R. Knowles, *Biochemistry*, 1977, **16**, 2738.
- [200] H. Einspahr, C.E. Bugg, *Acta Cryst.*, 1981, **B37**, 1044.
- [201] S. Goswami, A.K. Adak, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 503.
- [202] M. Shinitzky, R. Haimovitz, M. Nemas, N. Cahana, R. Mamillapalli, R. Seger, *Eur. J. Biochem.*, 2000, **267**, 2547.
- [203] L.F. Leloir, C.E. Cardini, *Characterization of Phosphorus Compounds by Acid Lability* [w:] S.P. Colowick, N.O. Kaplan, (red.) *Methods in Enzymology*, Academic Press Inc., Publishers New York 1957; Vol. 3, ss. 840–849 (i prace tam cytowane).
- [204] J.P. Richard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 4926.
- [205] G. Liang, D. Chen, M. Bastian, H. Sigel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 7780.
- [206] H. Sigel, L.E. Kapinos, *Coordin. Chem. Rev.*, 2000, **200–202**, 563.
- [207] M.C. Summers, I.A. Rose, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 4475.
- [208] D.W. Banner, A.C. Bloomer, G.A. Petsko, D.C. Phillips, C.I. Pogson, I.A. Wilson, *Nature*, 1975, **255**, 609.
- [209] E. Lilos, G.A. Petsko, *Biochemistry*, 1990, **29**, 6619.
- [210] R.C. Davenport, P.A. Bash, B.A. Seaton, M. Karplus, G.A. Petsko, D. Ringe, *Biochemistry*, 1991, **30**, 5821.
- [211] R.K. Wierenga, T.V. Borchert, M.E.M. Noble, *FEBS Lett.*, 1992, **307**, 34.
- [212] I. Kursula, S. Partanen, A.-M. Lambeir, R.K. Wierenga, *FEBS Lett.*, 2002, **518**, 39.
- [213] G. Jogl, S. Rozovsky, A.E. McDermott, L. Tong, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2003, **100**, 50.

- [214] I. Kursula, R.K. Wierenga, *J. Biol. Chem.*, 2003, **278**, 9544.
- [215] T.K. Harris, C. Abeygunawardana, A.S. Mildvan, *Biochemistry*, 1997, **36**, 14661.
- [216] T.K. Harris, R.N. Cole, F.I. Comer, A.S. Mildvan, *Biochemistry*, 1998, **37**, 16828.
- [217] J. Xiang, J.-y. Jung, N.S. Sampson, *Biochemistry*, 2004, **43**, 11436.
- [218] D. Saadat, D.H.T. Harrison, *Structure*, 1999, **7**, 309.
- [219] D. Saadat, D.H.T. Harrison, *Biochemistry*, 2000, **39**, 2950.
- [220] G.T. Marks, T.K. Harris, M.A. Massiah, A.S. Mildvan, D.H.T. Harrison, *Biochemistry*, 2001, **40**, 6805.
- [221] G.T. Marks, M. Susler, D.H.T. Harrison, *Biochemistry*, 2004, **43**, 3802.
- [222] O. Kurkuoglu, R.L. Jernigan, P. Doruker, *Biochemistry*, 2006, **45**, 1173.
- [223] S. Rozovsky, A.E. McDermott, *J. Mol. Biol.*, 2001, **310**, 259.
- [224] S. Parthasarathy, G. Ravindra, H. Balaran, P. Balaran, M.R.N. Murthy, *Biochemistry*, 2002, **41**, 13178.
- [225] R. Desamero, S. Rozovsky, N. Zhadin, A. McDermott, R. Callender, *Biochemistry*, 2003, **42**, 2941.
- [226] D.L. Pompiliano, A. Peyman, J.R. Knowles, *Biochemistry*, 1990, **29**, 3186.
- [227] X. Zhang, D.H.T. Harrison, Q. Cui, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 14871.
- [228] Protein Data Bank (PDB); H.M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T.N. Bhat, H. Weissig, I.N. Shindyalov, P.E. Bourne, *Nucleic Acids Res.*, 2000, **28**, 235, <http://www.rcsb.org/pdb/>.
- [229] W.-D. Fessner, C. Walter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1992, **31**, 614.
- [230] D.C. Crans, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 7019.
- [231] W.-D. Fessner, G. Sinerius, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 209.
- [232] J. Hettwer, H. Oldenburg, E. Flaschel, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2002, **19–20**, 215.
- [233] R. Schoevaart, F. van Rantwijk, R.A. Sheldon, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 6940.
- [234] C.E. Ballou, H.O.L. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 1659.
- [235] C.E. Ballou, *Dihydroxyacetone Phosphate* [w:] Lardy, H.A. (red.) *Biochemical Preparations*, John Wiley & Sons Inc., New York, London 1960; Vol. 7; ss. 45–50.
- [236] M.-L. Valentin, J. Bolte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1995, **132**, 1167.
- [237] F. Charmantray, L.E. Bliidi, T. Gefflaut, L. Hecquet, J. Bolte, M. Lemaire, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 9310.
- [238] O. Meyer, M. Rohmer, C. Grosdemange-Billiard, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 7921.
- [239] T. Gefflaut, M. Lemaire, M.-L. Valentin, J. Bolte, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 5920.
- [240] F. Effenberger, A. Straub, *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28**, 1641.
- [241] R.L. Pederson, J. Esker, C.-H. Wong, *Tetrahedron*, 1991, **47**, 2643.
- [242] S.-H. Jung, J.-H. Jeong, P. Miller, C.-H. Wong, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 7182.
- [243] E.L. Ferroni, V. DiTella, N. Ghanayem, R. Jeske, C. Jodlowski, M. O'Connell, J. Styrsky, R. Svoboda, A. Venkataraman, B.M. Winkler, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 4943.
- [244] K. Ślepokura, T. Lis, *Carbohydr. Res.*, 2006, **341**, 507.

Praca wpłynęła do Redakcji 9 grudnia 2005

GLINOKRZEMOFOSFORANY I ICH WYBRANE ZASTOSOWANIA

SILICOALUMINOPHOSPHATES AND THEIR SELECTED APPLICATIONS

Rafał Łuzny, Jerzy Walendziewski

*Politechnika Wroclawska
Zakład Chemii i Technologii Paliw
ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław
Tel. (071) 320 64 99,*

e-mail: rafal.luzny@pwr.wroc.pl, jerzy.walendziewski@pwr.wroc.pl

Abstract

Wstęp

1. Rodzaje glinokrzemofosforanów
 - 1.1. SAPO-5
 - 1.2. SAPO-11
 - 1.3. SAPO-31
 - 1.4. SAPO-34
2. Kwasowość
3. Kształtoselektywność glinokrzemofosforanów

Synteza

1. Mechanizmy podstawienia krzemu w sieci glinofosforanu
2. Wpływ parametrów krystalizacji na właściwości glinokrzemofosforanów
 - 2.1. Wpływ czasu krystalizacji
 - 2.2. Wpływ pH
 - 2.3. Wpływ zawartości krzemu w żelu syntezowym
 - 2.4. Wpływ temperatury
3. Metody syntezy
 - 3.1. Metoda klasyczna
 - 3.2. Metoda „szybka”
 - 3.3. Synteza w środowisku bezwodnym
 - 3.4. Synteza z udziałem CTAB i *N*-butanolu
 - 3.5. Synteza metodą DGC (ang. *dry gel conversion*)

Zastosowania przemysłowe

1. Proces hydroizomeryzacji
2. Konwersja metanolu do olefin

Wnioski

Piśmiennictwo cytowane



Mgr inż. Rafał Łużny ukończył studia w 2003 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej w Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla, gdzie rok później rozpoczął studia doktoranckie.

Interesuje się katalizą stosowaną w technologii paliw i ochronie środowiska, syntezą materiałów zeolitopodobnych oraz aerożeli węglowych i możliwością ich wykorzystania jako katalizatorów i nośników katalizatorów.



Prof. dr hab. inż. Jerzy Walendziewski w 1971 roku ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej. Od 1977 roku pracował w Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej, od 2005 roku w Wydziałowym Zakładzie Chemii i Technologii Paliw na stanowisku profesora, kierownika Zakładu.

Obiektem jego zainteresowań naukowych jest technologia przetwarzania i właściwości paliw, w tym alternatywnych oraz kataliza stosowana w technologii paliw i ochronie środowiska. W ostatnich latach zajmuje się także badaniami w zakresie syntezy i właściwości materiałów w formie aerożeli i technologią utylizacji odpadowych poliolefin w kierunku paliw.

ABSTRACT

At the end of 20-th century B.M. Lok *et al.* discovered and next patented a new class of solids. They called it silicoaluminophosphates (abbreviation – SAPO) because of the chemical constitution of these molecular sieves. These new materials consist of tetrahedral units of silicon, aluminium and phosphorous oxides arranged in a manner that can be regarded as silicon substitution into hypothetical aluminophosphate (AlPO₄) framework. SAPOs are prepared under mild hydrothermal conditions from gel containing precursors of phosphorous, aluminium, silicon oxide and a structure directing template (mostly amines and quaternary ammonium compounds).

Unique properties of SAPO molecular sieves such as possibility of acidity control of solids in a wide range during synthesis and shape selectivity of catalyst based on silicoaluminophosphate aroused interest of scientists, who started research of the SAPO's properties, new applications and new, improved methods of synthesis of these molecular sieves.

In this paper article we have described properties of silicoaluminophosphates molecular sieves, mechanism of Si incorporation into hypothetical AlPO₄ framework and have described known classic methods of the SAPO's synthesis presented by Lok *et al.* as well as improved („rapid” method, non-aqueous medium, with surfactant and dry gel conversion). At the end we have presented two of many possible applications – hydroisomerization of *n*-paraffins and synthesis of olefins using „Methanol To Olefin Process”.

Keywords: SAPO, silicoaluminophosphate, hydroisomerization, methanol to olefin conversion

Słowa kluczowe: SAPO, glinokrzemofosforany, hydroizomeryzacja, konwersja metanolu do olefin

WSTĘP

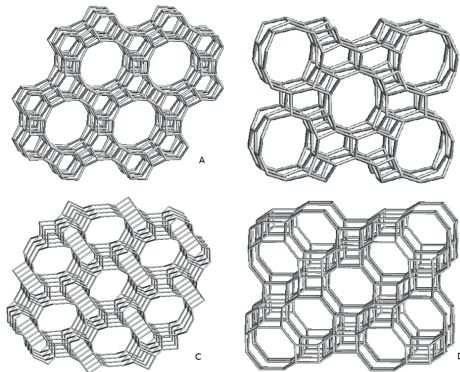
Na początku lat osiemdziesiątych XX wieku Lok i wsp. odkryli, a następnie opatentowali nową klasę materiałów o strukturze zbliżonej do zeolitów. Ponieważ materiały te powstają w wyniku podstawienia w szkieletcie glinofosforanowym atomów glinu lub fosforu przez atomy krzemu, zostały one nazwane glinokrzemofosforanami, w skrócie – SAPO (ang. *silicoaluminophosphate*).

Z uwagi na dużą ogólność zawartych w patencie [1] informacji na temat warunków syntezy oraz rozległy obszar możliwych zastosowań, związki te wzbudziły duże zainteresowanie badaczy oraz koncernów chemicznych. W ciągu kilkunastu lat zostały opracowane ulepszone metody syntezy glinokrzemofosforanów, a także nowe alternatywne metody do tych, zaproponowanych przez odkrywców.

Chęć poznania dokładnego sposobu preparatyki glinokrzemofosforanów o strukturze sit cząsteczkowych wynikała głównie z unikalnych właściwości tych związków, dzięki którym przy użyciu różnych prekursorów glinu, fosforu, krzemu i innych związków odpowiedzialnych za kształtowanie struktury porowatej (tzw. *templating agents*) oraz różnych parametrów krystalizacji otrzymano substancję o ustalonej strukturze krystalicznej, lecz o różnorodnych właściwościach fizykochemicznych.

1. RODZAJE GLINOKRZEMOFOSFORANÓW

Sita cząsteczkowe SAPO wykazują różnorodność zarówno struktury jak i składu. Glinokrzemofosforany mogą posiadać sieć krystaliczną typową dla glinokrzemianów jak i glinofosforanów. W zależności od struktury oraz składu posiadają średnie lub silne właściwości kwasowe, zawsze są związkami hydrofilowymi. Spośród 33 spreparowanych glinokrzemofosforanów największe zastosowanie znalazły scharakteryzowane poniżej, o strukturze przedstawionej na Rys. 1 (nazwy rodzajów sieci krystalicznej zgodne z nomenklaturą International Zeolite Association [2]).



Rysunek 1. Struktura glinokrzemofosforanu: A) SAPO-5 (AFI), B) SAPO-11 (AEL), C) SAPO-31 (ATO), D) SAPO-34 (CHA) [2]

1.1. SAPO-5

Związek o topologii AFI, charakteryzujący się symetrią heksagonalną i jednokierunkowym systemem porów, składającym się z cylindrycznych kanałów zbudowanych z dwunastoczłonowych pierścieni o średnicy 0,73 nm. Drugorzędowymi jednostkami budulcowymi są naprzemiennie występujące sześć i czteroczłonowe pierścienie. SAPO-5 cechuje wysoka stabilność termiczna i hydrotermiczna oraz średnia moc centrów kwasowych.

1.2. SAPO-11

Glinokrzemofosforan będący analogiem glinofosforanu AlPO_4 -11 o topologii AEL, posiadający unikalną, trójwymiarową strukturę o symetrii ortorombowej. Cechą charakterystyczną SAPO-11 są jednokierunkowe, nie przecinające się eliptyczne pory, zbudowane z dziesięcioczłonowych pierścieni o wymiarach 0,63 nm × 0,49 nm.

1.3. SAPO-31

Średnioporowate sito cząsteczkowe o topologii ATO będące analogiem glinofosforanu AlPO_4 -31, posiadające jednokierunkowe, nie przecinające się owalne pory zbudowane z dwunastoczłonowych pierścieni o średnicy 0,53 nm.

1.4. SAPO-34

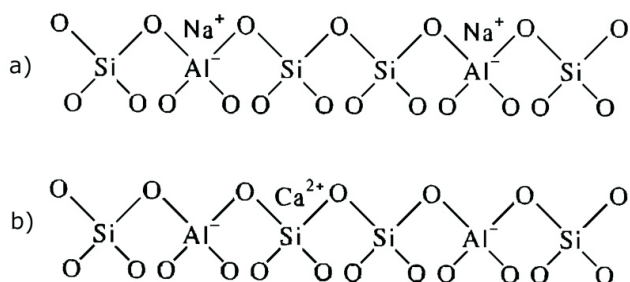
Wąskoporowaty glinokrzemofosforan o średniej mocy centrów kwasowych, posiadający strukturę chabazytu (CHA). Posiada trójwymiarowy system porów zbudowany z ośmioczłonowych pierścieni o średnicy 0,38 nm. Charakteryzuje się wysoką stabilnością termiczną.

2. KWASOWOŚĆ

Zeolity i odpowiadające im sita cząsteczkowe zbudowane są z tetraedrów, w skład których wchodzi atom metalu w pozycji centralnej oraz cztery atomy tlenu znajdujące się w narożnikach. Poszczególne tetraedry łączą się ze sobą poprzez atomy tlenu, dzięki czemu możliwe jest powstanie trójwymiarowej sieci krystalicznej.

Kwasowość glinokrzemianów i ich analogów wynika z nierównoważenia ładunku metalu i tlenu w podstawowej jednostce budulcowej. Najłatwiej zaobserwować to na przykładzie zeolitów. Jeżeli będziemy rozpatrywać sieć zbudowaną tylko

z tetraedrów Si–O to jej sumaryczny ładunek będzie wynosił zero, gdyż ładunek krzemu (+4) jest równoważony przez cztery atomy tlenu (–2) należące do dwóch sąsiednich tetraedrów. Jeżeli jednak w miejsce krzemu podstawimy atom glinu o ładunku +3, to pojedynczy tetraedr, a co za tym idzie cała sieć będzie miała ładunek ujemny. Zwykle ujemny ładunek sieci jest kompensowany przez jedno lub dwuwartościowe kationy (np. Na^+), wprowadzone w czasie syntezy zeolitu, schematycznie zostało to przedstawione na Rys. 2.



Rysunek 2. Ładunek sieci zeolitu kompensowany a) kationem jednowartościowym, b) kationem dwuwartościowym

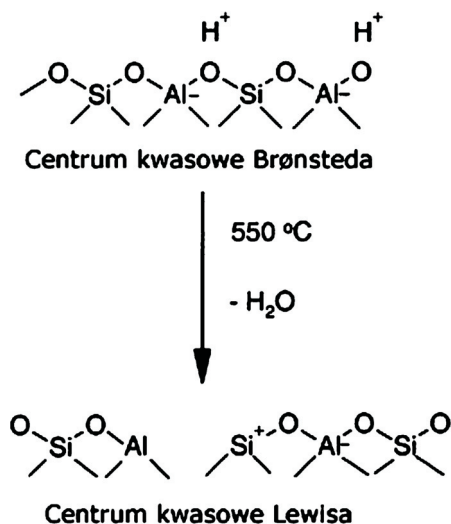
Przeważnie jednak, jeżeli zeolit ma być stosowany w katalizie, kationy te są wymieniane na protony (H^+) lub kationy innych metali, które tworzą wiązania z ujemnie naładowanymi anionami tlenu. Powoduje to powstawanie centrów kwasowych Brønsteda.

Ilość powstających na powierzchni centrów kwasowych jest związana zarówno ze stosunkiem Si/Al determinującym ilość miejsc jonowymiennych, w które może być wprowadzony proton bądź prekursor protonu, jak również od charakteru wymienianego kationu i stopnia wymiany.

W wyższych temperaturach następuje dehydratacja powierzchni. Cząsteczka wody usunięta z centrum kwasowego Brønsteda odsłania jon glinu o właściwościach akceptora pary elektronowej, co skutkuje powstaniem centrum kwasowego Lewisa. Schematycznie zostało to pokazane na Rys. 3.

W przypadku glinofosforanów ujemny ładunek tetraedrów zawierających Al^{3+} jest równoważony przez dodatni ładunek tetraedrów, w skład których wchodzi P^{5+} , w związku z czym sieć glinofosforanu jest neutralna. Podstawienie w miejsce glinu bądź fosforu atomu krzemu (Si^{4+}) powoduje zachwianie równowagi i wytworzenie ujemnego ładunku sieci.

Właściwości kwasowe SAPO silnie zależą od zawartości krzemu. Im większy stosunek molowy Si/Al tym większa kwasowość sita, jednakże należy pamiętać, iż przy zwiększaniu zawartości krzemu rośnie prawdopodobieństwo powstawania obszarów bogatych w SiO_2 , co z kolei prowadzi do obniżenia kwasowości sita [4].



Rysunek 3. Powstanie centrów kwasowych typu Lewisa na powierzchni glinokrzemianów [3]

Uważa się, że SAPO powstając z glinofosforanu według mechanizmu SM2 i SM3 (mechanizmy podstawienia krzemu w sieci glinofosforanu zostaną omówione dokładnie poniżej), generuje centra kwasowe Brønsteda, przy czym centra aktywne wytworzone według mechanizmu SM3 są silniejsze. Podstawienie wg mechanizmu SM3 nie generuje ładunku, zaś w przypadku mechanizmu SM2 powstaje para atomów Si^{4+} – Al^{3+} połączona mostkiem tlenowym, do którego dołączony jest proton, centrum Brønsteda [4].

Możliwe jest także zastąpienie atomu glinu przez kation dwuwartościowy, np. kobaltowy Co^{2+} tworzący centrum kwasowe. Ładunek może generować tylko kation dwuwartościowy, np. Co^{2+} podstawiony zamiast trójwartościowego Al^{3+} . Otrzymujemy wtedy jednak nie SAPO a inny typ materiału (określany jako MeAPO) gdzie Me oznacza atom metalu np. kobaltu. Zamiana atomu glinu przez atom metalu w sieci fosforanu (MeAPO) zamiast zamiany atomu fosforu przez atom krzemu (SAPO) wpływa zarówno na strukturę porowatą, kwasowość jak i aktywność katalityczną (Tabela 1) [5]. W porównaniu do zeolitów SAPO i homologi dysponują słabszymi centrami kwasowymi. Termodesorpcja amoniaku z nich zachodzi w zakresie temperatur 50–400°C, (maksimum pików desorpcji amoniaku poniżej temperatury 300°C), podczas gdy dla zeolitów i tlenków np., glinu część amoniaku desorbuje się powyżej temperatury 500°C. W przypadku zeolitów ZSM-5 maksimum desorpcji amoniaku zachodzi w temperaturze powyżej 400°C, co wskazuje na obecność silnych centrów kwasowych [6].

Tabela 1. Powierzchnia właściwa i kwasowość wybranych próbek SAPO i ich kobaltowych homologów [5]

	BET (m ² /g)	NH ₃ (TPD) mmol/g	T _(max. pik) °C
SAPO-5	339	0,24	200
CoAPO-5	277	0,16	265
SAPO-11	184	0,23	225
CoAPO-11	207	0,14	285

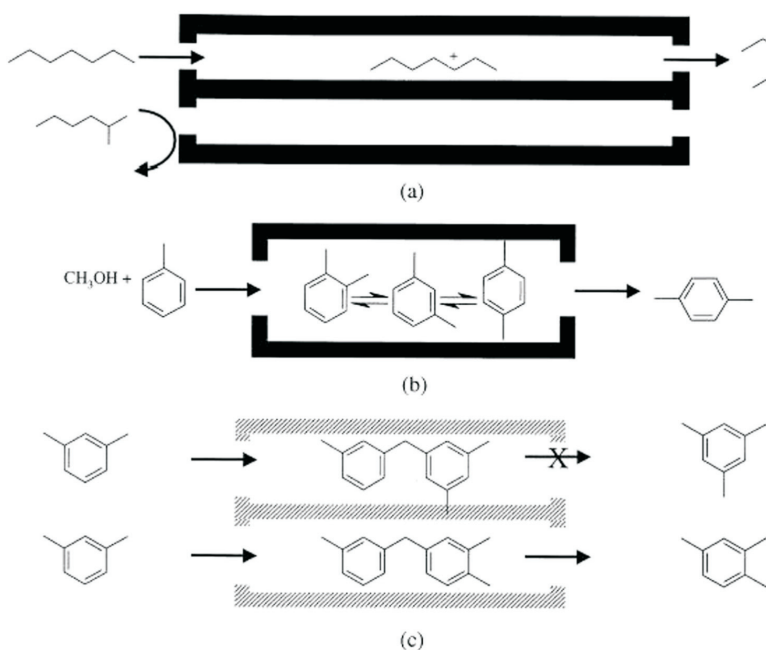
Katalityczne właściwości SAPO związane są z naturą ich centrów kwasowych. Kwasowość Brønsteda w materiałach SAPO ma miejsce wówczas, gdy krzem zajmie miejsce fosforu w tetraedrze PO₄. Utworzenie obszarów bogatych w krzem także generuje centra Brønsteda, z wyjątkiem tych miejsc, w których atom krzemu jest połączony z innymi atomami krzemu przez mostki tlenowe. Ponadto, jeżeli w obszarach bogatych w krzem część atomów Si zostanie zastąpiona przez jony glinowe (Al³⁺) to utworzona zostanie kwasowość podobna do centrów Brønsteda w typowych zeolitach glinokrzemianowych. Zwiększenie w pewnym zakresie ilości atomów krzemu wprowadzonych do sieci zwiększa ilość centrów kwasowych, ale dalsze zwiększanie ilości atomów krzemu w sieci do np. 0,6–0,8 (w stosunku do ilości atomów fosforu) generuje słabe centra [4].

3. KSZTAŁTOSELEKTYWNOŚĆ GLINOKRZEMOFOSFORANÓW

W porównaniu do innych typów katalizatorów, katalizatory oparte na zeolitach i materiałach zeolitopodobnych wykazują wyjątkowe właściwości pod względem zarówno aktywności jak i selektywności. Spowodowane jest to ich zdolnością do adsorpcji i transformacji cząsteczek wewnątrz porów zeolitu. Ważną grupą reakcji katalizowanych przez zeolity i ich analogi, są reakcje zachodzące na centrach kwasowych (zarówno Lewisa, jak i Brønsteda), takie jak kraking frakcji ropy naftowej czy izomeryzacja. Po naniesieniu metalu na powierzchnie zeolitu może on również katalizować reakcje utlenienia i/lub redukcji.

We wszystkich typach reakcji ogromną rolę odgrywa kształtoselektywność wynikająca z unikalnej porowatej struktury danego zeolitu lub glinokrzemofosforanu. Kształtoselektywność zeolitu może być spowodowana zarówno ograniczeniem możliwości wejścia lub wyjścia cząsteczek z przestrzeni wewnątrz kryształu, jak i różnicą we współczynnikach dyfuzji różnych cząsteczek wewnątrz porów. Przyjmuje się, iż dany związek wchodzący w skład mieszaniny będzie ulegał reakcji w sposób selektywny jeżeli jego współczynnik dyfuzji jest o rząd lub dwa wyższy od współczynników dyfuzji innych związków wchodzących w skład mieszaniny. Zjawisko kształtoselektywności jest szeroko wykorzystywane w projektowaniu procesów

o złożonej selektywności. Schemat kształtoselektywnej funkcji zeolitów prezentuje Rys. 4.



Rysunek 4. Schemat kształtoselektywnego działania zeolitów: (a) – ograniczenie dostępu reagentów do wnętrza zeolitu, (b) – ograniczenie wyjścia produktów z wnętrza porów, (c) – ograniczenie powstawania kompleksu przejściowego [7]

Mniejsza kwasowość całkowita, i ogólnie mniejsza moc centrów kwasowych SAPO w stosunku do zeolitów daje możliwość zastosowania SAPO w procesach, w których silne centra zeolitowe powodują niepożądane reakcje uboczne np. krawingu w procesie hydroizomeryzacji węglowodorów.

Ze względu na rozmiary kanałów SAPO, podobnie jak zeolity, wykazują kształtoselektywność. Fakt ten w połączeniu z umiarkowaną kwasowością powoduje, że bardziej efektywne jest ich stosowanie jako katalizatorów hydroizomeryzacji parafin liniowych. Produktem izomeryzacji są izomery o niskim stopniu rozgałęzienia, w mniejszym stopniu podatne na reakcje krawingu i hydrokrawingu. Z drugiej strony umiarkowana kwasowość nośników SAPO powoduje, że dużą selektywność izomeryzacji można uzyskać w temperaturze powyżej 350°C. Z racji mniejszych rozmiarów porów SAPO-11 w reakcji izomeryzacji parafin liniowych charakteryzuje się większą kształtoselektywnością niż SAPO-34 o szerszych porach [8]. Inne potencjalne wykorzystanie kształtoselektywności SAPO to alkilacja węglowodorów aromatycznych, toluenu lub fenolu alkoholami, np. metanolem lub *t*-butanolem [9, 10]. Podstawienie grupy metylowej lub butylowej jest preferowane oczywiście w pozy-

cji *para* do podstawnika metylowego. Zastosowanie SAPO-11 w procesie alkilowania fenolu alkoholem *t*-butylowym umożliwia np. uzyskanie około 80% selektywności w kierunku *para-t*-butylofenolu [10].

SYNTEZA

Syntezę sit glinokrzemofosforanowych można podzielić na trzy główne etapy [1, 9, 11, 12]:

- przygotowanie żelu syntezy, z
- krystalizacja w warunkach hydrotermalnych pod ciśnieniem autogenicznym,
- obróbka otrzymanego sita (suszenie, kalcynacja).

W pierwszym etapie z prekursorów glinu, fosforu, krzemu, substancji kształtującej strukturę porowatą (Tabela 2) oraz wody, na drodze kontrolowanego mieszania otrzymuje się homogeniczny żel syntezy o pH w granicach 5,0–6,0. Następnie żel ten zostaje umieszczony w autoklawie z możliwością sterowania temperaturą do około 250°C.

Tabela 2. Rodzaje prekursorów stosowanych w syntezie glinokrzemofosforanów

Prekursor glinu	Al(OH) ₃ – bajeryt AlOOH - pseudobohemit Izopropanolan glinu
Prekursor krzemu	Żel krzemionkowy Tetraetoksyilan (TEOS)
Prekursor fosforu	H ₃ PO ₄
Związek kształtujący strukturę porowatą	Di- <i>n</i> -propyloamina Di- <i>izo</i> -propyloamina Trietyloamina

W drugim etapie, podczas stopniowego ogrzewania zawartości autoklawu oraz wygrzewania w zadanej temperaturze przez ustalony czas, następuje krystalizacja glinokrzemofosforanu. W czasie krystalizacji fosfor pochodzący z kwasu ortofosforowego wbudowuje się w sieć krystaliczną, co powoduje podwyższenie pH, do wartości nawet powyżej 10 (substancja kształtująca strukturę porowatą w tym czasie nie ulega żadnej reakcji). Ponieważ krystalizacja przebiega przeważnie w środowisku wodnym, a temperatura może osiągać 250°C, proces przebiega pod hydrotermalnym ciśnieniem rzędu 2 MPa.

Po zakończeniu etapu krystalizacji zawartość autoklawu zostaje ochłodzona oraz przemyta wodą destylowaną w celu usunięcia substancji kształtującej strukturę porowatą, która pozostała w roztworze. Przemycanie jest prowadzone do chwili uzyskania neutralnego odczynu wody myjącej. Następnie oddziela się uzyskane sito cząsteczkowe od roztworu poprzez sączenie lub odwirowanie i suszy w celu usunięcia resztek wody. Kolejnym krokiem jest kalcynacja sita w celu rozłożenia znajdują-

cego się w porach glinokrzemofosforanu czynnika kształtującego strukturę porowatą i dehydratację. Czas oraz temperatura kalcynacji jest uzależniona od metody syntezy.

4. MECHANIZMY PODSTAWIENIA KRZEMU W SIECI GLINOFOSFORANU

Istnieją trzy teoretycznie możliwe mechanizmy izomorficznego podstawienia atomów glinu lub fosforu znajdujących się w sieci glinofosforanu przez atom krzemu [13]. W mechanizmie pierwszym SM1 podstawieniu ulega atom glinu. Wprowadzony w ten sposób atom krzemu posiada w swoim najbliższym sąsiedztwie cztery atomy fosforu, zaś w sąsiedztwie dalszym – jedenaście atomów glinu. Mechanizm ten nie został dotychczas potwierdzony doświadczalnie, gdyż w badanych sitach nie stwierdzono występowania połączeń Si–O–P. W związku z tym przyjmuje się, iż podstawienie atomów glinu i fosforu przez atom Si zachodzi zgodnie z jednym z dwóch pozostałych mechanizmów, nazwanych SM2 i SM3.

W pierwszym z nich (SM2) atom fosforu jest podstawiany atomem krzemu, co powoduje powstanie struktury, w której atom Si ma w najbliższym sąsiedztwie cztery atomy Al, a w dalszym sąsiedztwie jedenaście atomów fosforu. Podstawienie to wprowadza do sieci jeden ładunek ujemny, który może być zneutralizowany przez proton, co powoduje powstanie centrów kwasowych typu Brønsteda.

Drugi z doświadczalnie potwierdzonych mechanizmów podstawienia (SM3) polega na wprowadzeniu dwóch atomów krzemu w miejsce pary Al–P. Mechanizm ten nie zachodzi jednak samodzielnie, gdyż powodowałby wtedy powstawanie połączeń Si–O–P, których obecności nie stwierdzono. Uważa się, iż mechanizm SM3 zachodzi jednocześnie z mechanizmem SM2, co zapobiega powstawaniu połączeń Si–O–P. Kombinacja tych dwóch mechanizmów może powodować powstawanie obszarów bogatych w Si (tzw. wyspy krzemowe), w których występują połączenia Si–O–Si, lub obszarów glinokrzemowych, w których występują połączenia Si–O–Al [14].

Przeprowadzone dotychczas badania wykazały, iż atomy krzemu na początku są wprowadzane do sieci glinofosforanu zgodnie z mechanizmem SM2. Wraz ze wzrostem koncentracji atomów Si znaczenia zaczyna nabierać mechanizm SM3 [15].

Zbyt duży stosunek molowy krzemu w stosunku do glinu i fosforu w żelu syntezy powoduje powstawanie obszarów bogatych w krzem, tzw. wysp krzemowych. Przyczynia się to do zwiększenia kwasowości glinokrzemofosforanu poprzez powstawanie struktur Si(*n*Al) (gdzie *n* < 4) na granicach wysp. Tworzenie skupisk krzemu w sitach SAPO jest termodynamicznie uprzywilejowane. Jak wykazują badania, ogrzewanie glinokrzemofosforanów do wysokich temperatur powoduje migrację izolowanych atomów krzemu i łączenie się ich w wyspy krzemowe [16]. Związane jest to z większą ruchliwością atomów w podwyższonej temperaturze.

5. WPLYW PARAMETRÓW KRYSZALIZACJI NA WŁAŚCIWOŚCI GLINOKRZEMOFOSFORANÓW

Na przebieg procesu krystalizacji, czystość fazy krystalicznej, wielkość krystalitów oraz wydajność samego procesu ma wpływ szereg, najczęściej powiązanych ze sobą czynników. Do najważniejszych należą: czas krystalizacji, szybkość ogrzewania żelu syntezowego, temperatura krystalizacji, pH środowiska reakcyjnego oraz skład mieszaniny reakcyjnej (stosunki molowe poszczególnych składników żelu syntezowego, rodzaj substancji kształtującej strukturę porowatą, rodzaj środowiska reakcyjnego (wodne, bezwodne), dodatki (np. związki powierzchniowo czynne, itp.). Mnogość parametrów, ich zazębianie się i różnoraki wpływ na proces krystalizacji w zależności od rodzaju syntezowanego sita powoduje, iż pomimo podjęcia licznych prób mających na celu wyjaśnienie istniejących zależności, wciąż pozostaje wiele nie odkrytych powiązań, które być może umożliwiłyby bardziej precyzyjne dobieranie warunków krystalizacji w celu otrzymania glinokrzemofosforanu o z góry założonych właściwościach.

Ponieważ omówienie wszystkich zagadnień związanych z procesem krystalizacji jest niemożliwe w tym artykule, poniżej skupimy się jedynie na kilku wybranych parametrach procesu krystalizacji na przykładzie sita SAPO-5.

5.1. Wpływ czasu krystalizacji

W przeprowadzonych badaniach nad syntezą sita o topologii AFI w środowisku zasadowym Jhung i wsp. [17] wykazali, iż przy jednakowym składzie żelu syntezowego, wraz z wzrostem czasu krystalizacji rośnie wydajność procesu (od niecałych 6% przy krystalizacji trwającej jedną godzinę, do blisko 62% po upływie 6 godzin), wzrasta również podstawienie krzemem atomów sieci glinofosforanu (z 14% do około 46% odpowiednio dla jednej i sześciu godzin krystalizacji), a także wielkość krystalitów glinokrzemofosforanu.

Przy określonym składzie żelu syntezowego i dobraniu odpowiednich parametrów krystalizacji można zaobserwować zmianę struktury sita cząsteczkowego wraz z wydłużaniem się czasu krystalizacji. Z fazy lamelarnej po 2 godzinach krystalizacji otrzymuje się SAPO-11 z niewielkimi ilościami SAPO-31, po kolejnych 2 godzinach następuje transformacja i otrzymuje się czyste SAPO-31, by po kolejnych 6 godzinach (sumaryczny czas 10 godzin) otrzymać czyste SAPO-11 [18].

Z kolei Zhao i wsp. [19] wykazali, iż podczas syntezy glinokrzemofosforanów o strukturze mezoporowatej, wraz ze wzrostem czasu krystalizacji następuje stopniowe zwiększenie uporządkowania struktury porowatej.

5.2. Wpływ pH

Jak wspomniano wcześniej, w czasie krystalizacji na skutek wbudowywania fosforu w sieć krystaliczną sita, zwiększa się pH roztworu. Przeprowadzone badania, mające na celu sprawdzenie wpływu pH środowiska reakcyjnego na właściwości otrzymywanego glinokrzemofosforanu wykazały, iż wielkość krystalitów, ich rozkład oraz wydajność krystalizacji dla sit o strukturze AFI (np. SAPO-5) zwiększa się wraz z obniżeniem pH. Poniżej $\text{pH} = 3$ tworzą się jednakże niekorzystne z punktu widzenia zastosowań sita cząsteczkowego, fazy krystalobalitu, kwarcu oraz tridymitu.

Wpływ kationów H^+ na właściwości otrzymywanego sita może być różny w zależności od jego struktury krystalicznej. Jest ogólnie znany fakt, że podczas syntezy sita o strukturze CHA (np. SAPO-34), przy obniżeniu pH poniżej 8 otrzymuje się SAPO-34 z domieszkami SAPO-5. Czyste sito o strukturze CHA uzyskuje się przy odpowiednio wysokim pH, lub gdy stosunek molowy związku kształtującego strukturę (np. trietyloaminy) do sumy reszty składników mieszaniny, jest większy niż 1,15 [20].

Badania Jhunga i wsp. nad wpływem pH na morfologię kryształów SAPO-5 wykazały, iż wraz ze zwiększeniem stężenia kationów H^+ kształt kryształów ulega zmianie z sześciokątnych płytek na sześciokątne graniastosłupy, a przy dalszym obniżeniu pH następuje agregacja krystalitów w formy sferyczne [17]. Preferencyjne formowanie się sita SAPO-5 w środowisku kwaśnym nie oznacza, że nie jest możliwe otrzymanie go przy niskim stężeniu kationów H^+ , jednakże wydajność procesu przy krótkich czasach krystalizacji jest niska [17].

5.3. Wpływ zawartości krzemu w żelu syntezowym

Badania wpływu ilości krzemu w mieszaninie reakcyjnej na przebieg procesu krystalizacji glinokrzemofosforanu SAPO-5, jej wydajność oraz morfologię kryształów wykazały, że zmienia się on w zależności od pH środowiska. W środowisku zasadowym, wraz ze wzrostem stosunku Si/Al wydajność procesu szybko spada (dla stosunku 1/1 wynosi 18%). Podobnie dzieje się ze stopniem podstawienia krzemu w sieci glinofosforanu. Zwiększanie zawartości krzemu w mieszaninie reakcyjnej ma również niekorzystny wpływ na morfologię sita, krystality są słabo wykształcone i posiadają duży rozrzut wielkości. Zostało to również potwierdzone w przypadku innego niż SAPO-5 sita mezoporowatego [19], gdzie podczas zwiększania stosunku Si/Al uzyskiwano materiał niestabilny termicznie zawierający fazy lamelarne.

W środowisku kwaśnym SAPO-5 może być otrzymane w szerokim zakresie stosunku Si/Al. Odwrotnie niż podczas reakcji w środowisku zasadowym, zwiększanie ilości krzemu powoduje wzrost wydajności procesu oraz wzrost stopnia pod-

stawienia Si w sieci krystalicznej. Krystality mają postać sferycznych agregatów, zaś ich rozmiar rośnie wraz ze wzrostem zawartości krzemu w mieszaninie reakcyjnej.

5.4. Wpływ temperatury

Temperatura jest jednym z ważniejszych czynników mających wpływ na proces krystalizacji. Zhao i wsp. [19], badając wpływ różnorodnych parametrów syntezy na formowanie się mezoporowatego glinokrzemofosforanu wykazali, iż do otrzymania takiego sita najlepiej stosować łagodne warunki temperaturowe, poniżej 100°C. Podniesienie temperatury prowadziło do powstawania niestabilnej termicznie fazy lamelarniej. Tak niska temperatura procesu może być spowodowana specyficzną metodą syntezy SAPO, jaka została zastosowana podczas badania. Do prekursora glinu dodawano kolejno odpowiednie ilości etanolu, dejonizowanej wody, kwasu ortofosforowego, kationowego surfaktanta (bromku mirystylotrimetyloamonowego), prekursora krzemu (TEOS), oraz związku kształtującego strukturę porowatą sita.

W innych metodach, które zostaną dokładniej opisane poniżej, optymalna temperatura krystalizacji zawiera się w przedziale 160–200°C. Jak można zauważyć na przykładzie metody z programowanym narostem temperatury, ważnym czynnikiem jest również szybkość ogrzewania żelu syntezy. Przy dużym naroście temperatury w początkowym okresie krystalizacji (rzędu 1,5–3,0°C/min.), uzyskuje się sita cząsteczkowe o dobrze wykształconych krystalitach, których rozrzut wielkości mieści się w niewielkim przedziale. Podobne zjawisko można zaobserwować podczas syntez z wykorzystaniem reaktora mikrofalowego, w którym żel syntezy może być ogrzewany z szybkością dochodzącą do 100°C/min. [17, 20].

6. METODY SYNTEZY

W chwili obecnej istnieje kilka alternatywnych metod syntezy sit glinokrzemofosforanowych [18, 21–24]. Począwszy od metody „tradycyjnej”, która została opatentowana przez Loka i wsp., poprzez metodę „szybką”, w której skrócono czas krystalizacji sit i zwiększono czystość fazy krystalicznej otrzymywanego produktu, aż do metod wykorzystujących surfaktanty w celu osiągnięcia bardziej korzystnego z punktu widzenia właściwości sit podstawienia atomów w sieci glinofosforanu przez atom krzemu zgodnie z mechanizmem SM2. W zależności od rodzaju sita glinokrzemofosforanowego jakie chcemy otrzymać, konieczne jest wprowadzenie modyfikacji do omawianych procedur, czy to poprzez zmianę prekursorów glinu, krzemu i fosforu, zmianę czynnika kształtującego strukturę porowatą, czy też długości czasu krystalizacji. W poniższym zestawieniu skupimy się głównie na parametrach metod pozwalających otrzymać sita glinokrzemofosforanowe o symbolach: SAPO-5, SAPO-11, SAPO-31 oraz SAPO-34. Jeżeli nie zostanie zaznaczone inaczej, należy

przyjąć, iż syntezy prowadzone są zgodnie ze schematem, który został przedstawiony wyżej.

6.1. Metoda klasyczna

Metoda ta stanowi punkt wyjścia dla większości metod alternatywnych. Opracowana i opisana w patencie [1] przez Loka w roku 1984 krystalizacja sita następuje w temperaturze ok. 200°C w czasie 24–120 godzin. Wadami tej metody jest długi czas trwania, trudności z otrzymaniem materiału o wysokiej krystaliczności i czystości oraz, przy zbyt dużym stosunku Si/Al, wysokie prawdopodobieństwo otrzymania materiału zawierającego duże stężenie czystego SiO₂ (wyspy krzemowe) w syntezowanym sicie cząsteczkowym. W chwili obecnej jest wykorzystywana głównie w badaniach, jako punkt odniesienia dla innych, ulepszonych metod syntezy.

6.2. Metoda „szybka”

Metoda ta wykorzystywana jest do otrzymywania sit cząsteczkowych SAPO-5, SAPO-11 i SAPO-31. Rodzaj otrzymanego glinokrzemofosforanu zależy od stosunku molowego poszczególnych substratów oraz od czasu krystalizacji. Żel syntezowy jest ogrzewany z szybkością 1,5°C/min. do temperatury 160°C, następnie kontynuuje się ogrzewanie z szybkością 0,5°C/min. do temperatury 200°C. Czas wygrzewania w temperaturze końcowej zależy od rodzaju sita jakie chcemy uzyskać i wynosi: 0 godzin dla SAPO-5 (w chwili osiągnięcia temperatury końcowej następuje wyłączenie grzania), 2 godziny dla SAPO-11 oraz 4 godziny dla SAPO-31. Następnie sito jest suszone w temperaturze 110°C i kalcynowane 8 godzin w temperaturze 520°C.

Zaletami podanej metody w porównaniu do metody klasycznej są: wysoka krystaliczność otrzymanego produktu, a co za tym idzie większa powierzchnia właściwa sita cząsteczkowego, krótszy czas krystalizacji (od sześciu do dwudziestu czterech razy szybciej niż w metodzie klasycznej), większa zawartość krzemu w produkcie końcowym (przy takiej samej zawartości Si w żelu syntezowym) oraz możliwość syntezy SAPO-5 przy użyciu dipropyloaminy (DPA) jako czynnika kształtującego strukturę porowatą (w innych metodach w celu otrzymania SAPO-5 konieczne jest użycie trietyloaminy).

6.3. Synteza w środowisku bezwodnym

Metoda ta różni się od metody klasycznej tym, iż zamiast wody jako rozpuszczalnik wykorzystuje się glikol etylenowy. Krystalizacja przebiega w temperaturze

200°C i trwa od 24 godzin do 15 dni. Sita otrzymane tą metodą charakteryzują się większą krystalicznością niż otrzymane metodą tradycyjną, niestety wadą takiego sposobu syntezy jest długi czas krystalizacji, który w przypadku SAPO-11 dochodzi do 6 dni.

Seelan i Sinha [22] połączyli metodę syntezy SAPO w środowisku bezwodnym ze stopniowym ogrzewaniem żelu syntezowego znanym z metody „szybkiej”, dzięki czemu udało im się uzyskać wysoce krystaliczne sito SAPO-5 z żelu syntezowego, w którym molowy stosunek krzemu do glinu sięgał 2,4.

6.4. Synteza z udziałem CTAB i *n*-butanolu

Synteza sita glinokrzemofosforanowego w środowisku dwufazowym (woda–*n*-butanol) z udziałem CTAB (bromek cetylotrimetyloamonowy) prowadzona jest w celu uzyskania sit o dużym stężeniu centrów kwasowych Brønsteda. Sita takie powstają, gdy podstawienie atomów sieci AlPO_4 przez atomy krzemu zachodzi zgodnie z mechanizmem SM2. Preparatyka sita cząsteczkowego powyższą metodą polega na przygotowaniu dwóch mieszanin: mieszaniny „A”, w skład której wchodzi kwas ortofosforowy, pseudoboehmit i woda destylowana oraz mieszaniny „B” zawierającej *n*-butanol jako rozpuszczalnik, TEOS (tetraetoksylan) i CTAB. Po przygotowaniu obydwu mieszanin łączy się je ze sobą i ciągle mieszając dodaje czynnika kształtującego strukturę porowatą (dipropylamina), a następnie przenosi do autoklawu i poddaje krystalizacji w temperaturze 190°C w czasie 48 godzin. Otrzymane tą metodą sita cząsteczkowe charakteryzują się wysoką krystalicznością i większą dyspersją krzemu (niską zawartością tzw. wysp krzemowych).

6.5. Synteza metodą DGC (ang. *Dry Gel Conversion*)

Podobnie jak w metodzie klasycznej pierwszym etapem syntezy jest przygotowanie homogenicznego żelu syntezowego, poprzez zmieszanie ze sobą prekursorów glinu, fosforu, krzemu oraz czynnika odpowiedzialnego za strukturę porowatą sita. Następnie nie przestając mieszać suszy się żel w łaźni olejowej w temperaturze 80°C. Wysuszony żel jest umieszczany w specjalnym, teflonowym naczyniu, a ono z kolei w autoklawie wyłożonym teflonem, do którego nalewa się niewielką ilość wody, będącej źródłem pary potrzebnej do przeprowadzenia procesu krystalizacji. Należy zaznaczyć, iż woda nie styka się bezpośrednio z wysuszonym żelem syntezowym. Krystalizacja przeprowadzana jest w temperaturze 175°C pod ciśnieniem autogenicznym.

ZASTOSOWANIA PRZEMYSŁOWE

Stosunkowo duża powierzchnia właściwa, unikalna struktura porowata, możliwość wpływania na właściwości fizykochemiczne, (głównie kwasowość) poprzez odpowiednie dobranie warunków syntezy, a także możliwość wprowadzenia do sieci krystalicznej sita innych niż Al, Si i P atomów (np. niklu, kobaltu, wapnia, miedzi) bez zaburzenia struktury krystalicznej spowodowały, iż sita glinokrzemofosforanowe zaczęły być stosowane jako katalizatory i nośniki katalizatorów w różnorodnych procesach chemicznych. Po naniesieniu metali takich jak platyna, pallad, wolfram, nikiel lub molibden glinokrzemofosforany mogą być z powodzeniem stosowane w procesach hydrokrakingu ciężkich pozostałości naftowych [1] czy też w procesach reformingu węglowodorów. Sita SAPO promowane metalami szlachetnymi można również stosować w procesie hydroizomeryzacji krótko i długołańcuchowych *n*-parafin [8, 25]. Z kolei unikalna struktura krystaliczna i praktycznie zerowa zawartość jonów metali alkalicznych w strukturze sita po syntezie sprzyja stosowaniu glinokrzemofosforanów jako katalizatorów konwersji alkioloaromatów, w szczególności w reakcjach dysproporcjonowania toluenu [26, 27], ksylenów, izomerów trimetylobenzenu i tym podobnych [28]. Możliwe jest także stosowanie sit SAPO jako katalizatorów w reakcji dehydrocyklizacji węglowodorów parafinowych posiadających w łańcuchu minimum sześć atomów węgla, w wyniku której otrzymuje się benzen, toluen i ksyleny, a także w reakcji selektywnej alkilacji policyklicznych węglowodorów aromatycznych [29]. Prowadzone są również badania nad wykorzystaniem glinokrzemofosforanów jako katalizatorów rozkładu tworzyw sztucznych np. polietylenu [30]. SAPO-34, w którym część atomów została izomorficznie podstawiona atomami miedzi wykazało wysoką aktywność w reakcji konwersji N_2O do azotu i tlenu, a także wyższą niż katalizator zeolitowy (CuZSM-5) stabilność hydrotermalną i mniejszą dezaktywację w czasie procesu [31]. Oprócz zastosowań typowo katalitycznych sita SAPO podobnie jak zeolity mogą być stosowane jako adsorbenty zdolne do rozdzielania mieszanin zarówno w oparciu o wielkość cząsteczek (średnica kinetyczna), jak i stopnia polaryzacji poszczególnych molekuł [32].

Sito SAPO-34, dzięki średnicy porów porównywalnej z średnicą cząsteczki CH_4 może być stosowane do usuwania CO_2 z gazu ziemnego w celu poprawienia jego kaloryczności oraz zapobieganiu uszkodzeniom linii przesyłowych i zbiorników magazynowych na skutek korozyjnego działania dwutlenku węgla w obecności śladowych ilości wody [33]. Przeprowadzone badania wykazały wysoką selektywność SAPO-34 w rozdzielaniu mieszaniny CO_2/CH_4 oraz dużą wrażliwość sita na śladowe nawet ilości wody, która może powodować zmiany struktury glinokrzemofosforanu na skutek rozpadu wiązań O–Al oraz zmniejszenie przenikalności CO_2 . Przy większych zawartości wody w mieszaninie gazowej następowało blokowanie porów SAPO przez zaadsorbowaną wodę. Selektwność oraz przepuszczalność sita można przywrócić poprzez kalcynację w temperaturze $500^\circ C$ przez okres 24 godzin [34].

W związku z tym, iż dokładniejsze omówienie wszystkich możliwych zastosowań wykracza poza zakres niniejszego artykułu, w dalszej części skupimy się na dwóch procesach, w których katalizatory oparte o sita cząsteczkowe SAPO wykazują przewagę nad klasycznymi katalizatorami zeolitowymi. Procesami tymi będą hydroizomeryzacja węglowodorów parafinowych oraz konwersja metanolu do olefin (ang. *Methanol to Olefins*, MTO).

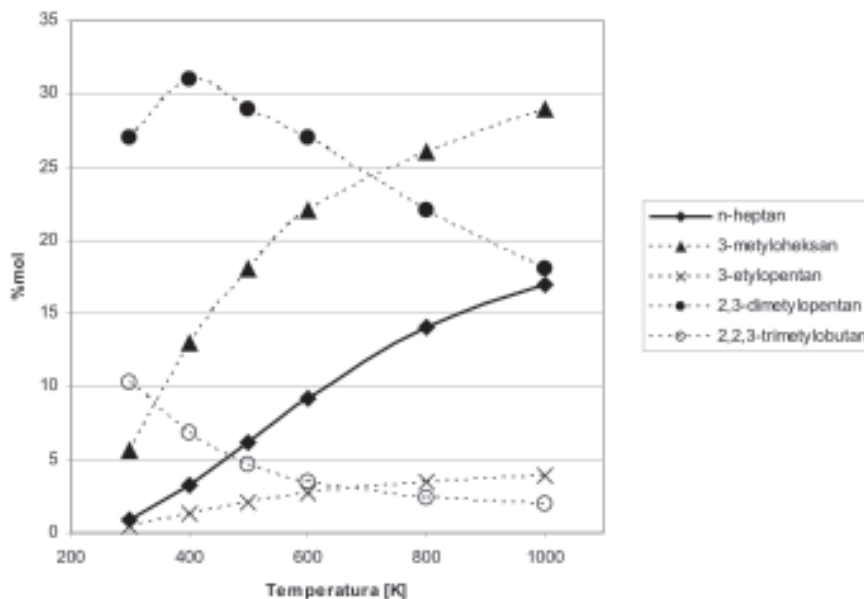
1. PROCES HYDROIZOMERYZACJI

Zakaz stosowania w benzynach organicznych pochodnych łożowiu (wprowadzony w trosce o stan łożowiska naturalnego) spowodował konieczność znalezienia wysokooktanowych komponentów mogących zastąpić tetraetylołów (TEO). Zwiększenie liczby oktanowej benzyn można uzyskać m.in. poprzez dodatek związków tlenowych (np. eteru metylo-*tert*-butylowego, eteru metylo-*tert*-amylowego, czy też promowanego ostatnimi czasy etanolu), lub usunięcie niskooktanowych komponentów takich jak *n*-parafiny i zastąpienie ich związkami o wyższej liczbie oktanowej. W ostatnim przypadku można wykorzystać proces hydroizomeryzacji, dzięki któremu z niskooktanowych *n*-parafin otrzymamy wysokooktanowe izoparafiny. Porównanie liczb oktanowych oznaczonych metodą badawczą (LOB) alkanów C₅ i C₆ oraz ich rozgałęzionych homologów przedstawia Tabela 3.

Tabela 3. Badawcza liczba oktanowa alkanów C₅ i C₆ [35]

Pentany	LOB	Heksany	LOB
<i>n</i> -pentan	62	<i>n</i> -heksan	29
metylobutan	93	2-metylopentan	78
2,2-dimetylopropan	83	3-metylopentan	76
		2,2-dimetylobutan	92
		2,3-dimetylobutan	104

Izomeryzacja normalnych węglowodorów parafinowych zawierających od 4 do 7 atomów węgla w łańcuchu jest reakcją egzotermiczną (efekt cieplny około 1–5 kcal/mol), równowagową, przebiegającą bez zmiany liczby moli. Obniżenie temperatury reakcji sprzyja przesunięciu równowagi w kierunku izomerów o rozgałęzionym łańcuchu węglowym. Zależności pomiędzy równowagowym stężeniem *n*-alkanów o siedmiu atomach węgla w łańcuchu i ich izomerów w zależności od temperatury przedstawiono na poniższym wykresie (Rys. 5).



Rysunek 5. Stężenie równowagowe frakcji C₇ w zależności od temperatury [36]

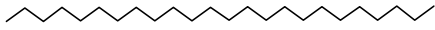
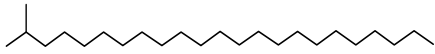
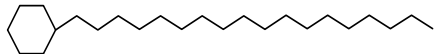
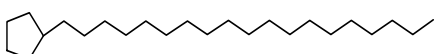

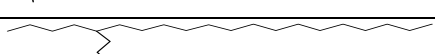
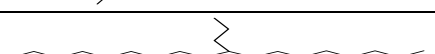
Aby uzyskać produkt o jak najkorzystniejszych właściwościach antydetonacyjnych proces izomeryzacji powinien być prowadzony w temperaturach nie wyższych niż 250°C, zaś surowiec poddawany przerobowi powinien charakteryzować się jak najniższym udziałem węglowodorów o rozgałęzionym łańcuchu węglowym.

Bardzo niska temperatura, rzędu 150°C może być stosowana w przypadku użycia katalizatorów opartych na tlenku glinu (Al₂O₃) modyfikowanych chlorem z naniesionym metalem szlachetnym (np. platyną) [35]. Jednakże katalizatory te są bardzo czułe na wszelkie, śladowe nawet, ilości zanieczyszczeń, takich jak woda w podawanym surowcu. W odróżnieniu od nich, katalizatory zeolitowe pracujące w wyższych temperaturach (około 250°C) są bardziej odporne na zanieczyszczenia, takie jak siarka czy woda, obecne w strumieniu wsadowym.

Katalizatory zeolitowe zostały po raz pierwszy zastosowane w procesie Shell *Hysomer* (Pt/mordenit). Ponieważ część węglowodorów *n*-parafinowych nie ulega konwersji do produktów rozgałęzionych, łączy się instalację izomeryzacji z procesem selektywnej adsorpcji parafin o budowie normalnej (*ISOSIV* opracowany przez UOP). Proces ten polega na selektywnej adsorpcji *n*-alkanów na zeolicie 5A. Adsorpcja izomerów rozgałęzionych jest niemożliwa z uwagi na zbyt duży rozmiar ich cząsteczek w porównaniu do średnicy porów sita molekularnego. Zaadsorbowane parafiny są następnie zwracane do sekcji, w której następuje izomeryzacja. Taki zintegrowany proces nosi nazwę *Total Isomerization Process* (TIP). Produkt z niego uzyskany charakteryzuje się liczbą oktanową wyższą o 9–10 jednostek od produktu otrzymywanego z instalacji *Hysomer*.

Występowanie długołańcuchowych normalnych węglowodorów parafinowych w oleju napędowym i w bazowych olejach smarowych ma duży wpływ na właściwości niskotemperaturowe otrzymywanego produktu. Im większa zawartość *n*-parafin, tym wyższa temperatura mętnienia, temperatura krzepnięcia oraz temperatura blokady zimnego filtra (dla olejów napędowych). Przykładowe temperatury krzepnięcia dla wybranych węglowodorów C_{24} zostały podane w Tabeli 4.

Tabela 4. Zależność temperatury krzepnięcia niektórych węglowodorów C_{24} od ich struktury chemicznej [37]

Węglowodor	Wzór strukturalny	Temperatura krzepnięcia [K]
<i>n</i> -tetrakozan		324,1
2-metylotrikozan		315
1-cykloheksylo- <i>n</i> -oktadekan		314,5
1-cyklopentyl- <i>n</i> -nonadekan		308
2,2-dimetylodokozan		307,6
5-butyloeikozan		281
9,10-dipropyloktadekan		213

Konwencjonalne metody odparafinowania olejów smarowych polegające na usunięciu *n*-alkanów poprzez selektywną ekstrakcję lub krystalizację dają produkt o dobrych właściwościach, lecz z ograniczoną wydajnością, odwrotnie proporcjonalną do stężenia *n*-parafin w oleju. Obecnie dominują procesy katalityczne pozwalające na przemianę długołańcuchowych węglowodorów *n*-parafinowych:

- w lżejsze węglowodory parafinowe na drodze selektywnego hydrokrakingu przy użyciu zeolitów kształtoselektywnych np. typu ZSM-5;
- w izoparafiny, na drodze selektywnej izomeryzacji.

W pierwszym z wymienionych procesów katalitycznych niepożądane węglowodory parafinowe ulegają hydrokrakingowi do lżejszych węglowodorów, a następnie usuwane są w węzle stabilizacji lub destylacji. Przykładem procesu stosującego zeolity kształtoselektywne jest proces selektywnego odparafinowania destylatów i olejów smarowych firmy Mobil. W latach dziewięćdziesiątych XX wieku ponad 70% instalacji selektywnego odparafinowania oparta była na technologiach firmy Mobil [35]. Zeolity ZSM-5 stosowane w katalizatorze tego procesu mają pory o średnicy,

która pozwala na wejście do nich parafin prostołańcuchowych, lub lekko rozgałęzionych. Dopiero po wejściu do wnętrza ziarna katalizatora ulegają one reakcji, głównie krakingowi. Bardziej rozgałęzione parafiny, takie jak cykloalkany i węglowodory aromatyczne ze względu sterycznych nie mogą wejść do porów. Daje to w efekcie mechanizm bardzo skutecznie usuwający węglowodory *n*-parafinowe i długołańcuchowe podstawniki *n*-parafinowe. Skuteczność usuwania *n*-alkanów z frakcji węglowodorowych tą metodą przekracza 95%. Proces ten ma jednak podobne wady jak selektywne odparafinowanie rozpuszczalnikami, wraz ze wzrostem zawartości *n*-parafin we wsadzie spada wydajność produktu.

Potrzeba zwiększenia wydajności otrzymywanego produktu była głównym powodem poszukiwania alternatywnych metod odparafinowania i zwrócenia się w kierunku selektywnej izomeryzacji parafin. Korzyści z katalitycznej izomeryzacji to m.in. znaczne zwiększenie wydajności frakcji bazowego oleju smarowego, rzędu 6–8%, znaczna poprawa wskaźnika lepkości oraz poprawa barwy i stabilności termicznej baz olejowych, a także zmniejszenie zawartości składników lotnych. Jako jedne z pierwszych procesem izomeryzacji długołańcuchowych węglodorów parafinowych, zainteresowały się firmy Mobil Oil oraz Chevron Research and Technology. Mobil opatentował szereg katalizatorów, służących do selektywnej izomeryzacji parafin, opartych na zeolitach Beta. W Tabeli 5 porównano wydajności frakcji olejowej otrzymanej przy zastosowaniu katalizatorów opartych na zeolitach ZSM-5 oraz na zeolicie Beta.

Tabela 5. Porównanie właściwości katalizatorów w procesie izomeryzacji lekkiego oleju gazowego [35]

	Pt/Beta	Ni/ZSM-5	Zn/Pd/ZSM-5
Ciśnienie reakcji [MPa]	6,996	5,272	6,996
Temperatura [K]	675	541	558
LHSV	1	2	2
Skład produktu			
C ₁ –C ₄	2,3	8,6	15,9
C ₅ – 165°C	16,1	11,4	19,8
165°C +	81,6	79,1	64,3
Temperatura krzepnięcia [K]	220	239	219

Firma Chevron zajęła się badaniem możliwości zastosowania jako katalizatora procesu hydroizomeryzacji sita glinokrzemofosforanowego SAPO-11 oraz opracowała proces *Isodewaxing*, wykorzystujący wyżej wymieniony katalizator. Z przeprowadzonych badań wynika, iż katalizatory oparte na SAPO-11 są w danej temperaturze mniej aktywne niż katalizatory oparte na ZSM-5 (taką samą aktywność

SAPO-11 posiada w temperaturze średnio 70°C wyższej niż ZSM-5, w przypadku katalizatora opartego na mordenicie różnica ta może dochodzić do 150°C [25]), jednakże charakteryzują się wyższą wydajnością oleju smarowego. Według Chevron, usunięcie długołańcuchowych parafin, przy użyciu katalizatora opartego na SAPO-11, zachodzi zarówno poprzez izomeryzację jak i kraking, co prowadzi do zwiększenia wydajności. Dzięki niewielkim rozmiarom porów sita SAPO-11 produktami hydroizomeryzacji są głównie monopodstawione izoparafiny. W Tabeli 6 porównano wydajności izomeryzacji *n*-cetanu w obecności katalizatora platynowego na nośniku posiadającym małe pory (SAPO-11) oraz na nośniku o dużej średnicy porów ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Tabela 6. Wpływ wielkości porów katalizatora na selektywność i rozkład poszczególnych grup produktów w reakcji izomeryzacji *n*-cetanu, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ [38]

	Pt/SAPO-11	Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃
Średnica porów [nm]	~5	~60
Wydajność produktów izomeryzacji [%mas.]	85	64
Produkty C ₁₆		
<i>n</i> -C ₁₆	4,7	6,0
mono metylo-C ₁₅	53,3	21,6
dimetylo-C ₁₄	29,8	37,8
inne C ₁₆	12,2	34,6
Temperatura krzepnięcia [K]	222	245

Odpowiednia średnica porów w katalizatorach hydroizomeryzacji opartych na SAPO-11 (3,9 × 6,3 nm) zmniejsza prawdopodobieństwo powstania wielopodstawionych alkanów, które łatwiej ulegają krakingowi. Krakingowi zapobiega również średnia moc centrów kwasowych sita SAPO, dzięki czemu możliwe jest odpowiednie zrównoważenie funkcji kwasowej i metalicznej i spowodowanie, że preferowaną reakcją będzie izomeryzacja węglowodorów, a nie ich rozpad.

Należy zauważyć, że przy maksymalnej izomeryzacji katalizatory glinokrzmofosforanowe wykazują wyższy stosunek produktów izomeryzacji do produktów krakingu (od 2,42 do 3,76) niż katalizator zeolitowy (1,51) (Tabela 7).

Wraz ze wzrostem temperatury reakcji na katalizatorach SAPO zwiększa się ilość produktów wielorozgałęzionych i produktów krakingu.

Dokładniejsze informacje na temat rodzajów katalizatorów stosowanych w procesie hydroizomeryzacji oraz mechanizmów reakcji zarówno na katalizatorach dwufunkcyjnych, jak i na katalizatorach posiadających tylko funkcje kwasową lub tylko funkcje metaliczną można znaleźć w literaturze [8, 39].

Tabela 7. Zestawienie wyników izomeryzacji frakcji cetanowej na katalizatorach platynowych opartych na SAPO-11 i dealuminowanym mordenicie w temperaturze maksymalnej wydajności izomeryzacji [25]

Katalizator	Temperatura maksymalnej wydajności izomeryzacji [K]	Konwersja [% wag.]	Wydajność węglowodorów rozgałęzionych [% wag.]	Wydajność produktów krakingu [% wag.]	Izomeryzacja / kraking
Katalizator 1: Pt/SAPO-11, 5MPa	675	63,78	46,40	19,15	2,42
Katalizator 2: Pt/SAPO-11, 1MPa	644	79,70	58,03	22,17	2,62
Katalizator 2: Pt/SAPO-11, 3MPa	657	79,10	62,50	16,62	3,76
Katalizator 2: Pt/SAPO-11, 5MPa	663	67,53	52,05	15,48	3,36
Katalizator 3: Pt/H-mordenit 3MPa	508	62,85	37,80	25,00	1,51

2. KONWERSJA METANOLU DO OLEFIN

Pomimo istnienia bezpośredniej metody produkcji węglowodorów z gazu syntezowego (metoda GTL – ang. *Gas To Liquids*, oparta na metodzie Fischera-Tropscha) duży nacisk położono na badania nad syntezą pośrednią przebiegającą poprzez etap syntezy metanolu z gazu syntezowego. Spowodowane to zostało względami ekonomicznymi – czas zwrotu kosztów budowy instalacji dla procesu GTL jest o ponad 2,5 roku dłuższy niż dla procesu z etapem pośrednim [40]. Początkowo produkcję węglowodorów z metanolu uznano głównie za doskonałą metodę konwersji węgla w wysokooktanową benzynę. Z biegiem czasu zastosowanie procesu zostało poszerzone o możliwość produkcji innych rodzajów paliw. W chwili obecnej metoda ta pozwala na otrzymanie z gazu syntezowego powstałego z węgla lub gazu ziemnego prawie wszystkich ważniejszych węglowodorów, które zwykle pozyskuje się w wyniku przerobu ropy naftowej.

W początkowej fazie reakcji powstaje mieszanina równowagowa metanolu, eteru dimetylowego i wody, w związku z czym konieczny jest odpowiedni czas zanim rozpocznie się właściwa konwersja. W zależności od katalizatora i warunków, w których prowadzony jest proces, mieszanina może zostać poddana konwersji do benzyny (metoda MTG – ang. *Methanol to Gasoline*) lub do olefin (metoda MTO – ang. *Methanol to Olefins*).

W typowej syntezie MTG używany jest zeolit ZSM-5 jako katalizator, a sama reakcja zachodzi w temperaturze 400°C pod ciśnieniem kilku atmosfer. Są to optymalne warunki do przekształcania olefin w alkanany lub aromaty. Pomimo tego w produkcji otrzymuje się zwykle około 40% lekkich olefin. W związku z tym podjęto

próby opracowania procesu, którego głównym produktem byłyby lekkie olefiny. Jako katalizatorów oprócz średnioporowatych zeolitów używano również wąskoporowatych sit SAPO. Wyniki badań doprowadziły do opracowania procesu MTO, którego głównymi produktami są propen i buteny. Możliwe jest także takie zmodyfikowanie katalizatora, aby w wyniku reakcji powstawał głównie eten.

W chwili obecnej istnieją trzy metody produkcji olefin z metanolu [3]. Pierwsza opracowana przez firmę Mobil jest wykorzystywana w doświadczalnej instalacji o mocy produkcyjnej rzędu 4 000 ton olefin/rok położonej w Wesseling w Niemczech. Katalizator znajduje się w złożu fluidalnym, dzięki czemu zwiększa się wydajność produktu, a także możliwe jest bardziej wydajne odzyskiwanie ciepła wydzielanego w czasie reakcji.

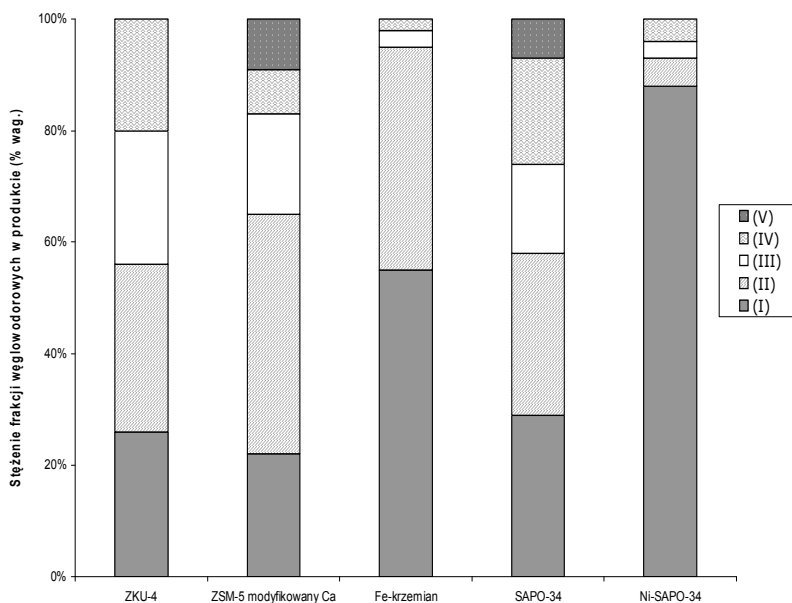
Druga metoda została opracowana przez UOP we współpracy z Norsk Hydro. Wykorzystuje katalizator oparty na sicie glinokrzemofosforanowym SAPO-34. Podobnie jak w procesie wynalezionym przez Mobil katalizator znajduje się w złożu fluidalnym, co zapewnia dobre odprowadzanie ciepła i umożliwia regenerację katalizatora. Cechą charakterystyczną procesu jest wysoka selektywność do etenu i propenu sięgająca 80% i możliwość sterowania w szerokim zakresie stosunkiem etenu do propenu (od około 0,75 do 1,5).

Ostatnia metoda z racji wysokiej wydajności propenu w produktach reakcji została nazwana MTP – ang. *Methanol to Propene*. Twórcą tego procesu jest firma Lurgi, a jako katalizator użyty został pochodzący z Süd Chemie AG H-ZSM-5.

Dużą niedogodnością reakcji konwersji metanolu jest szybka dezaktywacja katalizatora na skutek odkładania się koksu na jego powierzchni. Badania przeprowadzone na wąskoporowatych katalizatorach takich jak erionit, zeolit T, chabazyt i ZK-5 wykazały, iż z powodu szybkiej dezaktywacji nie nadają się one do zastosowania w procesie konwersji metanolu na skalę przemysłową. W przypadku zeolitu ZSM-5, na skutek modyfikacji właściwości kwasowych, udało się uzyskać dłuższy czas pracy katalizatora. Odbyło się to jednak kosztem znacznej redukcji jego aktywności [41].

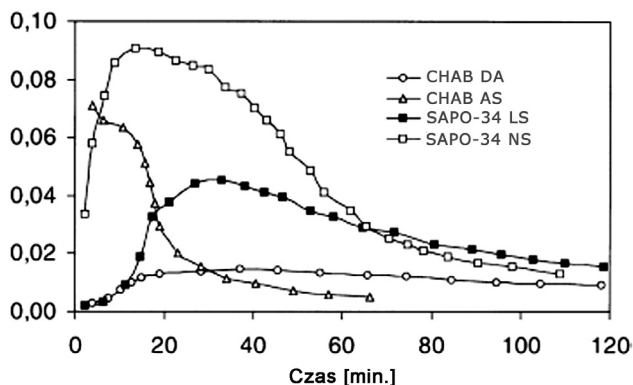
W przypadku sita SAPO dostosowywanie parametrów katalizatora do procesu musi mieć miejsce już na etapie syntezy glinokrzemofosforanu, gdyż niewielka średnica porów powoduje trudności w modyfikacji właściwości katalizatora tradycyjnymi metodami takimi jak wymiana jonowa czy też impregnacja.

Porównanie stężenia poszczególnych frakcji węglowodorowych w produkcie powstałym w wyniku prowadzenia reakcji konwersji metanolu na kilku różnych katalizatorach mikroporowatych (Rys. 6) wykazało, iż największą selektywnością do etenu charakteryzuje się zawierający nikiel glinokrzemofosforan SAPO-34, drugim pod względem selektywności był, zawierający żelazo, krzemian o strukturze pentasilu. Powszechnie stosowany zeolit ZSM-5 wykazał się najmniejszą selektywnością do etenu spośród badanych katalizatorów i największym udziałem węglowodorów aromatycznych w produkcie.



Rysunek 6. Stężenie poszczególnych frakcji węglowodorowych w reakcji konwersji metanolu na katalizatorach mikroporowatych. (I) – $C_2=$, (II) – $C_3=$, (III) – $C_4=$, (IV) – olefiny C_5+ i węglowodory alifatyczne C_1-C_{11} , (V) – węglowodory aromatyczne C_6-C_{11} [42]

Dahl i wsp. przeprowadzili badania porównawcze katalizatorów MTO opartych na SAPO-34 (o standardowej – NS i obniżonej – LS zawartości Si) oraz chabazycie (zwykłym i dealuminowanym). Katalizatory zawierające obie odmiany SAPO wykazały wyższe wydajności i dłuższy czas dezaktywacji niż katalizatory zawierające chabazyt. W przypadku katalizatora zawierającego glinokrzemofosforan o obniżonej zawartości krzemu obniżenie aktywności zachodziło w mniejszym stopniu niż w przypadku drugiego sita (Rys. 7).



Rysunek 7. Względna aktywność katalizatorów zawierających SAPO (LS i NS) w syntezie propenu z metanolu w funkcji czasu [43]

Z kolei Aguayo i wsp. porównywali właściwości katalityczne zeolitów Beta i sit SAPO-11, SAPO-18 i SAPO-34. Przeprowadzone testy (Tabela 8) dowiodły, iż dwa ostatnie glinokrzemofosforany charakteryzują się wysokim stopniem konwersji i lepszą selektywnością do lekkich olefin niż zeolit Beta, w którym, z powodu większej średnicy porów (rzędu 0,64–0,65 nm) powstawały długołańcuchowe alkaniny (do C₁₈).

Tabela 8. Wartości konwersji i selektywności do węglowodorów C₂–C₄ po 5 minutach reakcji oraz czas, po którym stopień konwersji obniżył się do połowy wartości maksymalnej [44]

Katalizator	Konwersja [%]	Selektywność do lekkich olefin [%]	Czas 50% konwersji [min.]
SAPO-11B	42,3	73,1	9
SAPO-18	92,6	87,6	23
SAPO-34	85,3	92,5	8
Beta-2	44,8	75,7	17

Na uwagę zasługuje również to, iż SAPO-18 wykazało dłuższy czas dezaktywacji, mierzony jako czas, po którym stopień konwersji spadł do połowy wielkości maksymalnej, niż stosowane w przemyśle SAPO-34.

Więcej informacji na temat procesu MTO, mechanizmów reakcji konwersji metanolu do olefin jak i katalizatorów używanych podczas konwersji metanolu można znaleźć w cytowanej literaturze [3, 42, 45-53].

WNIOSKI

Sita glinokrzemofosforanowe stanowią nową i nie do końca jeszcze poznaną grupę związków. Ich unikalne właściwości, takie jak możliwość sterowania kwasowością, wysoka stabilność termiczna i hydrotermiczna oraz kształtoselektywność powodują, iż wciąż poszukiwane są zarówno nowe metody syntezy, jak i nowe kierunki zastosowań. W wielu przypadkach glinokrzemofosforany oraz katalizatory na nich oparte zaczynają stanowić alternatywę dla klasycznych katalizatorów zawierających zeolity. Jest to szczególnie widoczne w procesach wymagających modyfikacji siły centrów kwasowych, takich jak hydroizomeryzacja *n*-alkanów oraz konwersja metanolu do węglowodorów.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patron, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, US Patent 4,440,871, 1984.
- [2] <http://www.iza-online.org/>.
- [3] M. Stöcker, Micropor. Mesopor. Material., 2005, **82**, 257.
- [4] C.M. López, K. Rodriguez, B. Méndez, A. Montes, F.J. Machado, Appl. Catal. A-Gen., 2000, **197**, 131.
- [5] M. Höchtel, A. Jentys, H. Vinek, Micropor. Mesopor. Material., 1999, **31**, 271.
- [6] C. R. Khouzami, G. Coudurier, B.F. Mentzen, J.C. Vedrine, Stud. Surf. Sci. Catal., 1988, **37**, 355.
- [7] S. van Donk, *Adsorption, diffusion and reaction studies of hydrocarbons on zeolite catalyst*, Drukkerij Ponsen & Looijen, Wageningen 2002.
- [8] H. Deldari, Appl. Catal. A-Gen., 2005, **293**, 1.
- [9] A.M. Prakash, Chilukuri, V.V. Satyanarayana, R.P. Bagwe, S. Ashtekar, D.K. Chakrabarty, Microporous Mater., 1996, **6**, 89.
- [10] S. Subramanian, A. Mitra, C.V.V. Satyanarayana, D.K. Chakrabarty, Appl. Catal., 1997, **159**, 229.
- [11] M. Mertens, K.G. Strohmaier, US Patent 6, 773, **688**, 2004.
- [12] G. Cao, M.J. Shah, US Patent 6, 680, **278**, 2004.
- [13] C.R.A. Catlow, G. Sastre, D.W. Lewis, J. Mol. Catal. A-Chem. 1997, **119**, 349.
- [14] T. Masukawa, T. Komatsu, T. Yashima, Zeolite, 1997, **18**, 10.
- [15] A.K. Sinha, S. Seelan, Appl. Catal. A-Gen., 2004, **270**, 245.
- [16] M. Derewinski, M.J. Peltre, M. Briend, D. Barthomeuf, P.P. Man, J. Chem. Soc. Faraday T., 1993, **89** (11), 1823.
- [17] S.H. Jhung, Y.K. Hwang, J. Chang, S. Park, Micropor. Mesopor. Material., 2004, **67**, 151.
- [18] A.K. Sinha, S. Sainkar, S. Sivasanker, Micropor. Mesopor. Material., 1999, **31**, 321.
- [19] X.S. Zhao, G.Q. Lu, A.K. Whittaker, J. Drennan, H. Xu, Micropor. Mesopor. Material., 2002, **55**, 51.
- [20] S.H. Jhung, J. Chang, D.S. Kim, S. Park, Micropor. Mesopor. Material., 2004, **71**, 135.
- [21] A.K. Sinha, S. Seelan, Appl. Catal. A-Gen., 2004, **270**, 245.
- [22] S. Seelan, A.K. Sinha, J. Mol. Catal. A-Chem., 2004, **215**, 149.
- [23] X. Huang, L. Wang, L. Kong, Q. Li, Appl. Catal. A-Gen., 2003, **253**, 461.
- [24] S.H. Jhung, J. Chang, J.S. Hwang, S. Park, Micropor. Mesopor. Material., 2003, **64**, 33.
- [25] J. Walendziewski, B. Pniak, Appl. Catal. A-Gen., 2003, **250**, 39.
- [26] L.N. Radev, V.J. Penchev, React. Kinet. Catal. Lett., 1996, **58**, 139.
- [27] H. Tian, C. Li, J. Mol. Catal. A-Chem., 1999, **149**, 205.
- [28] J.P. Lourenco, M.F. Ribeiro, F.Ramoa Ribeiro, J. Rocha, Z. Gabelica, React. Kinet. Catal. Lett. 1996, **59**, 219.
- [29] M. Bandyopadhyay, R. Bandyopadhyay, S. Tawada, Y. Kubota, Y. Sugi, Appl. Catal. A-Gen., 2002, **225**, 51.
- [30] G.J.T. Fernandes, V.J. Fernandes, A.S. Araujo, Catal. Today, 2002, **75**, 233.
- [31] B.I. Palella, M. Cadoni, A. Frache, H.O. Pastore, R. Pirone, G. Russo, S. Coluccia, L. Marchese, J. Catal., 2003, **217**, 100.
- [32] I.M. Dahl, S. Kolboe, J. Catal., 1996, **161**, 304.
- [33] S. Li, J.L. Falconer, R.D. Noble, J. Membrane Sci., 2004, **241**, 121.
- [34] S. Li, G. Alvarado, R.D. Noble, J.L. Falconer, J. Membrane Sci., 2005, **251**, 59.
- [35] I.E. Maxwell, W.H.J. Stork, Stud. Surf. Sci. Catal., 1991, **58**, 589.
- [36] J.G. Egiazarow, M.F. Sawczic, E. Ustłowski, *Geterogenno-kataliticheska izomerizacija uglewodorodow*, Nauka i Technika, 1989.

- [37] C. Kajdas, *Podstawy zasilania paliwem i smarowania samochodów*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1983.
- [38] G. Dolbear, J. Magee, *Petroleum catalysis in nontechnical language*, PennWell 1998.
- [39] B. Grzybowska-Świerkosz, *Elementy katalizy heterogenicznej*, PWN, Warszawa 1993.
- [40] Z. Liu, J. Liang, *Curr. Opin. Solid St. Material.*, 1999, **4**, 80.
- [41] J.M. Campelo, F. Lafont, J.M. Marinas, M. Ojeda, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2000, **192**, 85.
- [42] M. Stöcker, *Micropor. Mesopor. Material.*, 1999, **29**, 3.
- [43] I.M. Dahl, H. Mostad, D. Akporiaye, R. Wendelbo, *Micropor. Mesopor. Material.*, 1999, **29**, 185.
- [44] A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, R. Vivanco, M. Olazar, J. Bilbao, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2005, **283**, 197.
- [45] *Focus on Catalysts*, 2003, **6**, 4.
- [46] *Focus on Catalysts*, 2003, **2**, 8.
- [47] O. Dewaele, V.L. Geers, G.F. Froment, G.B. Marin, *Chem. Eng. Sci.*, 1999, **54**, 4385.
- [48] X. Wu, M.G. Abraha, R.G. Anthony, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2004, **260**, 63.
- [49] X. Wu, R.G. Anthony, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2001, **218**, 241.
- [50] Chen, H.P. Rebo, A. Holmen, *Chem. Eng. Sci.*, 1999, **54**, 3465.
- [51] T. Tago, K. Iwakai, K. Morita, K. Tanaka, T. Masuda, *Catal. Today*, 2005, **105**, 662.
- [52] S. Soundararajan, A.K. Dalai, F. Berruti, *Fuel*, 2001, **80**, 1187.
- [53] S. Wilson, P. Barger, *Micropor. Mesopor. Material.*, 1999, **29**, 117.

Praca wpłynęła do Redakcji 26 sierpnia 2005

METODY ANALIZY ^{90}Sr W PRÓBKACH ŚRODOWISKOWYCH

METHODS OF ^{90}Sr ANALYSIS IN ENVIRONMENTAL SAMPLES

Jan Solecki

*Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów
Wydział Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej
Pl. M. Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin
e-mail: sjanek@hermes.umcs.lublin.pl*

Abstract

Wstęp

1. Ogólne zasady analizy ^{90}Sr
2. Szybkie metody analizy ^{90}Sr
3. Standardowe metody analizy ^{90}Sr

Podsumowanie.

Piśmiennictwo cytowane



Dr Jan Solecki ukończył Wydział Mat-Fiz-Chem w Uniwersytecie Marii Curie Skłodowskiej w Lublinie. Doktorat uzyskał w 1981 w ówczesnym Instytucie Chemii UMCS. Obecnie pracuje na stanowisku adiunkta w Zakładzie Radiochemii i Chemii Koloidów Wydziału Chemii UMCS.

Jego zainteresowania naukowe obejmują radiochemię (radioanalityka), fizykochemię granicy faz ciało stałe-roztwór, adsorpcję jonów w kompleksach glebowych. Zajmuje się też badaniami związanymi z analizą izotopów antropogenicznych w środowisku przyrodniczym szczególnie ^{90}Sr , a także fizykochemicznymi problemami związanymi z przemieszczaniem izotopów w układach glebowych, oraz gleba-roślina.

ABSTRACT

Application of nuclear reactions for military purposes and technical imperfection of nuclear power plants raised interest in formation of radioactive elements in these processes on one hand and their occurrence in environment on the other. ^{90}Sr , (β -emitter), belongs to isotopes of high radiotoxicity due to its good assimilation by organisms and long half-life time as well as biological half-life. Respective data are presented in Table 1 [1–4].

Because of radiochemical properties of ^{90}Sr , analysis of its concentration is very difficult. The whole process comprises laborious stages: isolation of the isotope from the sample, removing contamination, elimination of the decay product (^{90}Y) and radioactivity measurement.

Many analytical methods have been presented in literature for years. Generally, one can divide them in two groups: fast [6–12] and standard [14–34].

Fast methods, (from several hours to a few days) are mostly applied to „fresh” samples (immediately after radioactive fall-out) containing ^{89}Sr and ^{91}Y beside ^{90}Sr and ^{90}Y . Despite smaller accuracy they can provide information on possible danger. More credible data may be obtained from „old” samples (2–3 years from contamination) by standard methods. The mostly encountered analytical problems are: sample dissolution, removal of calcium and iron ions, removing primary/parental isotopes of radium, thorium, actinium and lead.

Methods for ^{90}Sr – ^{90}Y separation (liquid-liquid and solid-liquid extraction) are well known and broadly presented in literature [6–10, 30–34]. Those methods used to determine concentration of radioactive ^{90}Sr in environmental samples. A skilled radioanalyst may modify them according to the needed procedure, which is described in present paper.

Key words: contamination, strontium, yttrium, analysis, methods, soil, radionuclides

Słowa kluczowe: skażenia, stront, itr, analiza, metoda, gleba, radionuklidy

WSTĘP

Problem zanieczyszczania środowiska przyrodniczego pierwiastkami radioaktywnymi pochodzenia antropogenicznego narastał latami od momentu pierwszego wybuchu bomby atomowej. Ekspansja naziemnych próbných wybuchów nuklearnych na przestrzeni lat 1945–1980, a także awarie siłowni jądrowych stały się głównymi źródłami antropogenicznych substancji promieniotwórczych w ekosystemie ziemskim. W Tabeli 1 zaprezentowano szacunkowe ilości wybranych radionuklidów, jakie w wyniku militarnych prób jądrowych pojawiły się w otoczeniu człowieka.

Tabela 1. Szacunkowe ilości niektórych radionuklidów powstałych w wyniku naziemnych wybuchów jądrowych w latach 1945–1980 [1]

Radionuklid	Rodzaj promieniowania	Okres półtrwania	Wytworzona ilość [kg]	Wytworzona ilość [mld Bq]
^{131}I	β, γ	8 dni	280	1270
^{89}Sr	β, γ	51 dni	290	295
^{144}Ce	β, γ	284 dni	570	67,5
^{137}Cs	β, γ	30,2 lat	630	4,4
^{90}Sr	β	28,5 lat	410	0,2

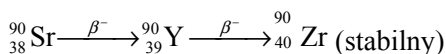
Z powodu wysokiej radiotoksyczności ze szczególnym zainteresowaniem śledzony jest w ekosystemie izotop ^{90}Sr . Jak wynika to z Tab. 1 jego ilość w otoczeniu człowieka jest dość znaczna. Według innych źródeł [2], na przestrzeni lat 1945–1970 wprowadzono do biosfery Ziemi w skali globalnej $574 \cdot 10^3$ TBq radioizotopu ^{90}Sr ; z tego na półkuli północnej $440 \cdot 10^3$ TBq i $133,5 \cdot 10^3$ TBq na półkuli południowej. W Polsce największe skażenia wystąpiły w latach 1962–63 aktywność tego izotopu wynosiła 0,1 GBq/km² na terenach górskich i około 0,05 GBq/km² na pozostałych [3]. Aktywność ^{90}Sr w powietrzu atmosferycznym Dolnego Śląska w latach 70. wynosiła 3–6,5 $\mu\text{Bq}/\text{m}^3$. Bezpośrednio po wybuchu w Czarnobylu zawartość tego radioizotopu wzrosła w centralnej Polsce do 47 mBq/m³, po dwóch tygodniach spadła do 15 $\mu\text{Bq}/\text{m}^3$, a następnie poniżej poziomu wykrywalności [4]. Według danych z Rocznika Statystycznego Ochrona Środowiska z 2004 r., zawartość ^{90}Sr w opadzie całkowitym w latach 1970–1985 zawierała się w przedziale od 17 Bq/m² w pierwszej połowie lat 70. do 2 Bq/m² w roku 1985. W wyniku awarii czarnobylskiej nastąpił wzrost do 22 Bq/m² w roku 1986, następnie spadek w ciągu 5 lat do poziomu z roku 1985. Zawartość ^{90}Sr w opadzie całkowitym w roku 2003 dla terenu Polski wynosiła 0,06 Bq/m².

Zaistniała sytuacja stała się z jednej strony powodem opracowania odpowiednich systemów zabezpieczających, do zakazu naziemnych prób z bronią jądrową włącznie, z drugiej pojawiła się konieczność monitoringu środowiska przy wykorzystaniu wyspecjalizowanych procedur analitycznych.

1. OGÓLNE ZASADY ANALIZY ^{90}Sr

Opadające na powierzchnię ziemi zanieczyszczenia radiochemiczne rozprzestrzeniają się w środowisku przyrodniczym w wyniku całego szeregu procesów biologicznych, chemicznych, fizycznych, fizykochemicznych. Zjawiska te w znacznym stopniu utrudniają analizowanie zawartości radionuklidów w próbkach środowiskowych. Analiza emiterów gamma przy obecnym stanie techniki pomiarowej nie narządza większych trudności. Natomiast oznaczanie ^{90}Sr czy pierwiastków z grupy transuranowców $^{239/240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Am (TRU) wiąże się ze znacznymi problemami.

Obecność radionuklidów pochodzenia antropogenicznego analizuje się przede wszystkim w żywności oraz w powietrzu, wodzie, glebie, roślinach łąk pastwiskowych, osadach dennych. Z uwagi na fakt zatrzymywania ok. 99% zanieczyszczeń przez glebę oraz jej skład mineralogiczny a także obecność radionuklidów pierwotnych, próbki jej są najczęściej analizowane a procedury należą do najtrudniejszych. W przypadku analizy ^{90}Sr procedurę analityczną komplikuje reakcja jego rozpadu – powstający w jej wyniku ^{90}Y jest emiterem beta i jako izotop krótkożyciowy zgodnie, z prawem nagromadzenia, pozostaje po upływie ok. 21 dni w równowadze wiekowej ze ^{90}Sr (1:1).



$$^{90}\text{Sr} - \beta^- - E_{\text{max}} = 0,5 \text{ MeV}, T_{1/2} = 28,6 \text{ lat}$$

$$^{90}\text{Y} - \beta^- - E_{\text{max}} = 2,3 \text{ MeV}, T_{1/2} = 64,1 \text{ godz.}$$

Prezentowane w literaturze procedury analityczne opierają się na trzech podstawowych etapach:

- pobór i przygotowanie próbki,
- separacja izotopu,
- pomiar radiometryczny.

Przy wyborze metody oznaczania ^{90}Sr w próbkach środowiskowych powinniśmy zatem brać pod uwagę:

- rodzaj próbki,
- upływ czasu od powstania skażeń (obecne mogą być izotopy ^{90}Sr , ^{89}Sr , ^{90}Y , ^{91}Y , i inne produkty rozszczepienia),
- posiadane wyposażenie laboratorium – liczniki LSC, Czerenkowa, antyko-ncidencyjne,
- sposób wydzielania izotopu z próbki – rozpuszczanie, ługowanie,
- sposób prowadzenia analizy – „ścieżka strontowa lub itrowa”.

Zarówno doświadczenia własne autora niniejszej pracy jak i dane literaturowe pozwalają na sformułowanie problemów analitycznych, z jakimi możemy się zetknąć:

- spalanie próbek,
- rozpuszczanie czy np. kwaśne ługowanie,
- moment wprowadzania nośników,
- rozdział Sr od Y,
- usuwanie zanieczyszczeń chemicznych i radiochemicznych,
- metoda śledzenia wydajności procesu (^{85}Sr , XRF, wydajność chemiczna – stopień uwodnienia szczawianu itru),
 - pomiar radiometryczny,
 - wartość MDA (minimalnej aktywności właściwej możliwej do oznaczenia w danej metodzie), wielkość błędu, pomiar tła,
 - kontrola poprawności analizy – np. krzywa rozpadu ^{90}Y ,
 - rachunek ekonomiczny.

Dobranie odpowiedniej procedury analitycznej powinno przy obecnym stanie technik pomiarowych prowadzić do rozwiązania powyższych problemów.

Generalnie analiza ^{90}Sr w próbkach starych opiera się na dwu drogach: separacji ^{90}Sr i pomiarze sumy ^{90}Sr i ^{90}Y w równowadze wiekowej – „ścieżka strontowa”, bądź separacji ^{90}Sr i po osiągnięciu równowagi wiekowej, rozdział od ^{90}Y i jego pomiar radiometryczny – „ścieżka itrowa”.

Od 1957 roku procedury analizy ^{90}Sr wraz z opisem wyboru miejsca i sposobu poboru próbek, a także ich preparatyki, podawane są w kolejnych uaktualnianych co pewien czas raportach EML (*Environmental Measurements Laboratory*), jako Procedure Manual HASL–300 [5]. W cytowanym raporcie dla próbek roślin, wody, gleby oraz filtrów powietrza zaproponowano metodykę analizy ^{90}Sr opartą na separacji izotopu dymiącym HNO_3 , a następnie usuwanie radu, ołowiu i baru jako chromianów. Zawarte w próbkach izotopowe produkty rozczepienia (ang. *fission products*) usuwane są w reakcji współstrącania w postaci wodorotlenków z żelazem. Po osiągnięciu równowagi wiekowej ^{90}Sr – ^{90}Y , itr wytrącany jest w postaci wodorotlenku a następnie przeprowadzany w szczawian itru, którego aktywność promieniotwórcza może być zmierzona np. niskotłowym licznikiem proporcjonalnym. Wydajność procedury proponuje się kontrolować na podstawie pomiaru aktywności wprowadzonego do próbki izotopu ^{85}Sr (emiter gamma). Każdy z cytowanych raportów podaje dość szczegółowe opisy analiz dla różnych rodzajów próbek. Opracowania te traktują problematykę oznaczania izotopów w próbkach środowiskowych dość instrumentalnie opierając się najczęściej na jednym uniwersalnym sposobie.

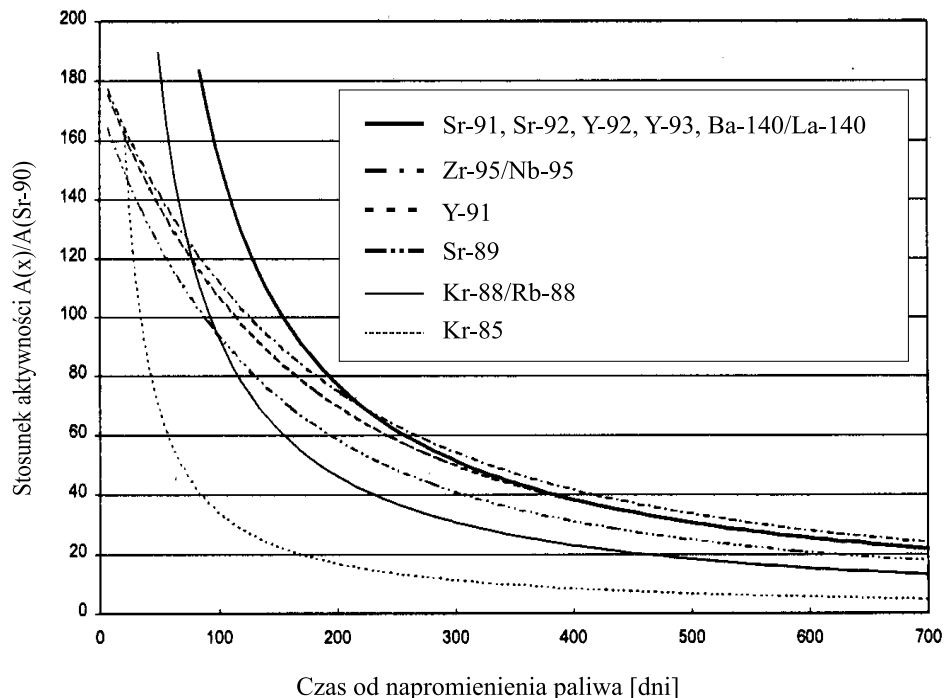
W literaturze przedmiotu na przestrzeni lat pojawiło się wiele oryginalnych opracowań analitycznych. Ogólnie można je podzielić na metody tzw. szybkie np. [6–12] oraz metody powolne, ale wprowadzające cały szereg modyfikacji polegających na stosowaniu procedur usuwania zanieczyszczeń, różnych sposobów rozdziału strontu od itru a także poprawiających wiarygodność uzyskiwanych wyników [14–34].

2. SZYBKIE METODY ANALIZY ^{90}Sr

Właściwości radiochemiczne ^{90}Sr powodują, że szybkie metody analityczne są raczej z nazwy, nie mniej jednak ich rola w badaniu tzw. „świeżych próbek” jest bardzo duża z uwagi na oznaczanie ^{89}Sr . Uważna analiza tych procedur pokazuje, iż dla próbek stałych trudnorozpuszczalnych (np. gleba, osady denne) czas analizy może wynosić od 2 do 10 dni [7, 8, 11]. Zaproponowana przez Filssa i in. [8] metoda analizy próbek środowiskowych, zakłada podanie wyniku analizy w ciągu dwu dni od powstania skażenia. Metoda ta polecana dla próbek gleby opiera się na klasycznej separacji izotopu a następnie zastosowaniu ekstrakcji strontu na kolumnach chromatograficznych wypełnionych adsorbentem Sr-Spec® i pomiarze aktywności ciekłoscintylacyjnym licznikiem beta.

Podobną metodę opartą na separacji ^{90}Sr z roztworu po wyługowaniu z próbki interesujących izotopów na kolumnach wypełnianych jonitami anionowymi (np. Amberlite CG-400 lub Dowex AG 1x8) bądź kationowymi (np. Amberlite IR-120) dla próbek gleb proponuje Grahek i in. [9]. Mateos i in. [10] zaproponowali do analizy $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ w wodzie metodę z zastosowaniem sekwencyjnej analizy wtryskowej pozwalającej na radiochemiczną separację izotopów w ciągu 30 min. Sposób ten cytowani autorzy polecają szczególnie do analizowania wód mineralnych.

Friberg [11, 12] proponuje metodę analizy opartą na ekstrakcji izotopów z próbek stałych HNO_3 , następnie rozdział ^{90}Sr od ^{90}Y przy użyciu HDEHP (kwas bis (2-etyloheksylo) fosforowy) pomiarze aktywności ^{90}Y licznikiem Czerenkowa (z fazy organicznej). Autor analizuje wpływ między innymi składu ilościowego i jakościowego oraz postaci chemicznej wytworzonych izotopów, czasu jaki upłynął od uwolnienia radionuklidów a także ich stężenia promieniotwórczego w próbce, na wiarygodność uzyskanych wyników w szybkich metodach oznaczania zawartości ^{90}Sr w próbkach środowiskowych zebranych w krótkim czasie od incydentu nuklearnego. Na podstawie przeprowadzonych badań i obliczeń autor określił, że po 24 godzinach od rozdziału ^{90}Y od ^{90}Sr aktywność ^{90}Y w fazie organicznej odpowiada 22% aktywności początkowej ^{90}Sr , pod warunkiem iż w chwili rozdziału równowaga pomiędzy obu izotopami wynosiła zero. Szybkie sposoby analizy ^{90}Sr opracowywane są najczęściej dla tzw. próbek świeżych. Na Rysunku 1 zaprezentowano za Fribergiem [11, 12] spadek stosunku wielkości aktywności promieniotwórczej izotopów powstałych w wyniku reakcji (n, γ) ^{235}U (strumień elektronów termicznych $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) do aktywności ^{90}Sr w funkcji czasu. Szczególnie interesująca jest obecność izotopów strontu i itru w tym ^{89}Sr i ^{91}Y . Izotopy te mogą, bowiem w znacznym stopniu wpływać na uzyskiwane wyniki, np. stosunek $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ dla opadu z Czarnobyla zawierał się w przedziale pomiędzy 10-20. Obecność w próbkach wymienionych na wykresie (Rys. 1) izotopów staje się możliwa do zaniedbania dopiero po upływie 2-3 lat od powstania, możemy wtedy mówić o tzw. próbkach starych. Friberg [11] sugeruje, że całkowity czas analizy dla próbek świeżych może wynosić około 50 godzin (2 godz. ekstrakcja, 24 godz. obróbka radiochemiczna i 24 godz. pomiar radiometryczny i obliczenia, czyli tyle ile w metodyce Filssa i in. [8].



Rysunek 1. Zależność stosunku aktywności promieniotwórczej niektórych produktów rozszczepienia paliwa jądrowego do aktywności ^{90}Sr od czasu [11]

Zaprezentowane powyżej wybrane metody szybkiej analizy ^{90}Sr z powodu wspomnianych czynników przeszkadzających (obecność innych emiterów β powstałych w wyniku reakcji rozszczepienia, brak równowagi pomiędzy ^{90}Sr i ^{90}Y) dają wyniki obciążone niejednokrotnie trudnymi do przewidzenia błędami. Pomimo to ich rola w szacowaniu skażeń w pierwszych dniach od ich powstania jest bardzo duża i procedury te powinny być dobrze znane służbom awaryjnym.

3. STANDARDOWE METODY ANALIZY ^{90}Sr

W badaniach nad zachowaniem ^{90}Sr w środowisku przyrodniczym, zwłaszcza jego migracji i współczynników przeniesienia, bardziej przydatne są metody analityczne pochłaniające więcej czasu, lecz dostarczające wyników obciążonych jak najmniejszymi błędami. Dobór właściwej metody analitycznej powinien przede wszystkim uwzględniać rodzaj próbki, bowiem stąd wynika obecność wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń wpływających na otrzymany wynik.

Jak wspomniano powyżej procedury oznaczania ^{90}Sr opierają się na trzech głównych etapach. Etap pierwszy to pobór i preparatyka próbek. Problemy te są najczęściej w literaturze pomijane lub ograniczane do opisu sposobu postępowania bez

zwracania uwagi na konsekwencje, jakie mogą stąd wynikać. Najlepszym źródłem informacji są opracowania HASL [5] bądź raporty MAEA (Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej) [13]. Informacje te mogą posłużyć za podstawę do opracowania indywidualnych sposobów poboru próbek ich wielkości a także sposobu obróbki. Istotnym problemem, na który należy zwrócić uwagę jest suszenie próbek do stałej masy tzw. próbki powietrznie suche (pozbywamy się wilgotności w temperaturze nie wyższej niż 60°C), popełniony tu błąd pociąga za sobą błędne obliczenie stężenia promieniotwórczego. W przypadku spalania próbek zwłaszcza gleb organicznych, osadów dennych, roślin istotną rolę odgrywa temperatura i czas trwania operacji. Próbki spalane w niewłaściwy sposób mogą zawierać np. powstający węgiel aktywny, na którym zatrzymywane będą w dalszych etapach obecne w próbce jony – w sytuacji zbyt niskiej temperatury, lub osadzenie na ścianach naczynia w przypadku temperatur za wysokich. Zalecana jest temperatura spalania na poziomie $450\text{--}600^{\circ}\text{C}$ w czasie od 4 do 24 godzin zależnie od rodzaju próbki. Najczęściej stosuje się spalanie etapami np. 2 h w 200°C , 2 h w 400°C , 2 h w 600°C [14].

Kolejnym ważnym etapem analizy jest wydzielenie interesującego izotopu z próbki. Problem ten jest mniej znaczący dla próbek stosunkowo łatwo rozpuszczalnych (np. spopielone rośliny, kości, mięso) a jego rola rośnie przy analizie próbek trudnorozpuszczalnych (np. gleby, osady denne). W związku z powyższym stosowane są dwa sposoby: rozpuszczanie próbek w mieszaninach kwasów HF , H_2SO_4 , HNO_3 [14, 15], lub najczęściej kwaśne ługowanie stężonym HNO_3 lub HCl , mieszaniną NaOH i HCl [5, 21], dymiącym HNO_3 [5, 16, 20, 22]. Z uwagi na utleniające właściwości a także możliwość pozbywania się jonów wapniowych najczęściej, do ekstrakcji stosowany jest stężony roztwór (65%) HNO_3 [5, 6, 14, 17, 20]. Ponadto metody ekstrakcyjne są wygodniejsze i łatwiejsze do zastosowania a ich największą zaletą jest selektywność wydzielenia. Całkowite rozтворzenie próbki zwłaszcza glebowej wiąże się z wprowadzeniem do roztworu dużej ilości zanieczyszczeń, które jesteśmy zmuszeni usuwać w dalszych etapach a także z wydłużeniem czasu trwania analizy od 2 do 3 dni. W przypadku zastosowania metod ekstrakcyjnych istnieje konieczność określenia wydajności procesu, co najczęściej osiągnąć jest na podstawie pomiaru aktywności promieniotwórczej wprowadzonego do suspensji ^{85}Sr np. [5, 15] (emiter gamma), lub określenia zawartości strontu w próbce przed i po ługowaniu, np. metodą ED–XRF (ang. *X-ray fluorescence spectroscopy*) [18, 19]. Wydajność ekstrakcji ^{90}Sr zależy od: rodzaju próbki, postaci jonowej izotopu, temperatury procesu, stężenia i rodzaju ekstrahenta, stosunku ciała stałego do cieczy, mieszania suspensji. Biorąc powyższe parametry pod uwagę, warunki procesu ługowania powinny być dobierane indywidualnie dla poszczególnych typów próbek. Przeprowadzone dla kilku różnych próbek glebowych badania wydajności ekstrakcji Sr 65% HNO_3 (100 cm^3 na 50 g spopielonej gleby, ogrzewane w 80°C przez 2 godziny) pokazały, że wydajność procesu zależy od całkowitej zawartości strontu w próbce i zawiera się w przedziale od 2,7% do 58%. Wydajność ekstrakcji itru w tych samych warunkach wynosi od 24% do 40% [18].

W przypadku analiz mikrośladowych istnieje konieczność wprowadzania do próbek tzw. nośników czyli określonych ilości zarówno pierwiastków analizowanych jak i usuwanych ze środowiska reakcji jako przeszkadzających. W analizie ^{90}Sr najczęściej wprowadzane są jony: Sr^{+2} , Y^{+3} , Ba^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+3} [5]. Przy wprowadzaniu dodatkowych ilości oznaczanych jonów należy zwrócić uwagę na ich stężenie (zbyt wysokie może wpływać negatywnie na wydajność ługownia) a także unikać dodawania ich do suspensji z uwagi na możliwość zaadsorbowania na cząstkach próbki [17, 18].

Gleba jak wspomniano powyżej należy do najczęściej analizowanych próbek na obecność ^{90}Sr . Z uwagi na zmienny skład mineralogiczny a także obecność wprowadzanych jako zanieczyszczenia substancji zarówno organicznych jak i nieorganicznych analizy te należą do stosunkowo trudnych. W wyniku rozpuszczania bądź ługowania próbek do roztworu przechodzą znaczne ilości jonów, m.in. wapnia i żelaza a także izotopów radu, toru, aktynu, ołowiu, potasu, cezu.

Pojawiające się w roztworze kationy wapniowe z racji zbliżonych właściwości do strontu (kojony) stanowią poważny problem analityczny. Wśród sposobów usuwania jonów wapniowych wymienić należy metody wykorzystujące różnice w rozpuszczalności azotanów strontu i wapnia w stężonym lub dymiącym HNO_3 (wapń przechodzi do roztworu) [17, 20] a także rozpuszczalności szczawianów obu jonów w obecności dużego nadmiaru jonów wapniowych w próbce [16]. Chen i wsp. [25] zaproponowali wydzielanie jonów wapniowych w postaci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dla próbek zawierających, co najmniej 50 g Ca przy stosunku Ca/Sr równym 250. Na uwagę zasługują też metody oparte na ekstrakcji ciecz–ciecz z wykorzystaniem eterów koronowych [20, 22, 23], rozdział na jonitach na drodze wymiany jonowej [20, 21]. Gómez i inn. [20] przeprowadzili badania porównawcze nad usuwaniem jonów wapniowych z próbek gleb wapiennych stosując metody: ekstrakcji ciecz–ciecz (etery koronowe), wymiany jonowej (Dowex 50Wx8) oraz z użyciem stężonego HNO_3 . Autorzy ci stwierdzili, że najwyższe wydajności wydzielania Sr (powyżej 50 a nawet 70%) uzyskuje się stosując stężony HNO_3 . Stwierdzenie to pozostaje w zgodzie z badaniami przeprowadzonymi wcześniej przez Bojanowskiego i wsp. [17]

Jak wspomniano powyżej analizę ^{90}Sr możemy przeprowadzić tzw. ścieżką strontową bądź itrową. Niezależnie od wyboru sposobu oznaczania istnieje konieczność usunięcia zanieczyszczeń radiochemicznych, wśród których istotne znaczenie mają przedostające się do roztworu radionuklidy pierwotne takie jak: Th, U, Ra, Ac a także ^{210}Pb , ^{212}Pb , ^{214}Pb .

W Tabeli 2 przedstawiono wyniki oznaczania emiterów gamma, obecnych w próbce szczawianu itru, uzyskanego w trakcie oznaczania ^{90}Sr w próbce gleby przy zastosowaniu procedury z pominięciem usuwania radionuklidów naturalnych. Dane te pokazują, że etap ten jest niezbędny do uzyskania poprawnych wyników. Należy przy tym zaznaczyć, iż nie ma konieczności wprowadzania tej procedury dla próbek, w których nie spodziewamy się występowania radionuklidów pierwotnych np. rośliny, produkty spożywcze.

Tabela 2. Stężenie promieniotwórcze radionuklidów naturalnych w próbkach szczawianu itru oznaczone metodą spektrometrii gamma [25]

Lp.	Radionuklid	Stężenie promieniotwórcze [Bq/g]
1	^{208}Tl	0,052
2	^{210}Pb	0,0007
3	^{212}Bi	0,078
4	^{212}Pb	0,080
5	^{214}Bi	0,001
6	^{214}Pb	0,0013
7	^{224}Ra	0,18
8	^{228}Ac	–
9	^{228}Th	0,04
10	^{234}Th	0,11

Chen i wsp. [26] proponują wytrącanie Ra w postaci $\text{Ba}(\text{Ra})\text{Cl}_2$, $\text{Ba}(\text{Ra})\text{CrO}_4$, przy oddzielaniu od strontu bądź $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ przy izolacji od itru. W zaprezentowanej metodzie autorzy Ci uzyskali prawie 100% separację radu. Korzystając z badań Alhassanieha i wsp. [27] nad wydzielaniem Th, U, Pa, Ra, Ac z rud naturalnych przy użyciu jonitów Dowex 1x8 i Dowex 50 WX8 można z dobrym rezultatem usuwać Th, Ra, Ac z roztworów po wcześniejszym rozdziale ^{90}Sr od ^{90}Y . Procedura oparta na zastosowaniu jonitu Dowex 1x8 obsadzanego roztworem 7M HNO_3 z roztworu metanolu w proporcji 1:1 sprawdzana na roztworach wzorcowych dawała od 95 do 99% usunięcia wymienionych radionuklidów i została z powodzeniem wprowadzona do schematu analitycznego [25, 28].

Borai i in. [29] do analizy ^{90}Sr – ^{90}Y w ciekłych próbkach zawierających od 17 do 262 Bq/cm^3 ^{234}Th zastosowali z bardzo dobrym rezultatem połączoną technikę chromatografii jonowymiennej i pomiaru radiometrycznego w eluencie rozdzielonych izotopów w przepływowym liczniku scyntylicyjnym.

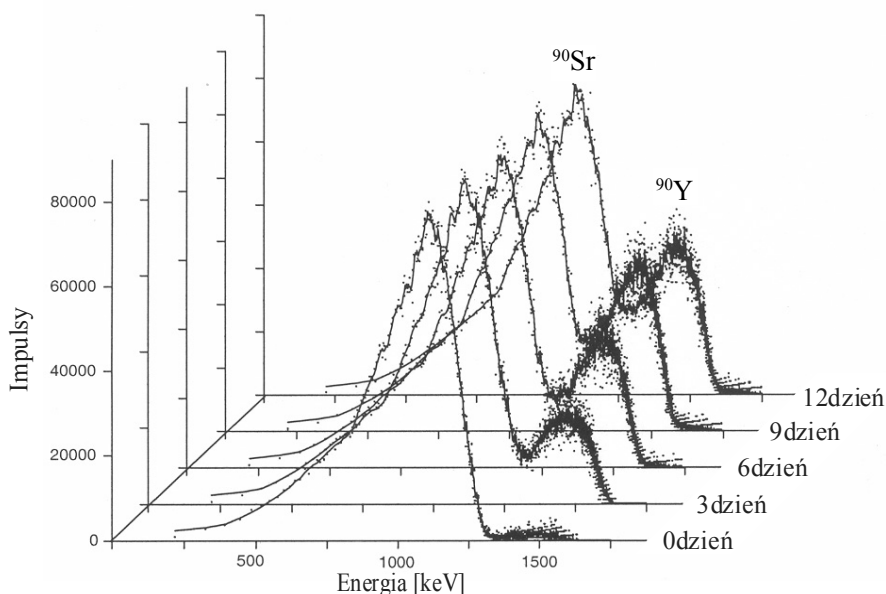
Ważnym etapem omawianej analizy jest niezależnie od wybranej drogi (strontowej czy itrowej) rozdział izotopu ^{90}Sr od jego produktu rozpadu ^{90}Y . Stosowane są tu metody oparte na wytrącaniu: SrSO_4 , SrC_2O_4 , SrCO_3 [5, 16, 20, 22, 26]; ekstrakcji w układzie ciecz–ciecz (HDEHP, DBP, TBP) [6, 7, 14, 18] ekstrakcji ciecz–ciało stałe [8–10, 21], ekstrakcji ciecz–ciało stałe z użyciem eterów koronowych (kolumny Sr–spec) [5, 15, 30–34].

Korzystając z metod analitycznych opracowanych dla ^{90}Sr a także dla obecnych w opadzie promieniotwórczym radionuklidów z grupy transuranowców (TRU), których zarówno obecność jak i stężenie promieniotwórcze można przewidzieć na podstawie przebiegu reakcji jądrowej [35] stworzone zostały procedury łączone. Meto-

dy te wykorzystują przede wszystkim wspólną wstępną preparatykę próbki a następnie po oddzieleniu, najczęściej na kolumnach jonitowych ^{90}Sr od TRU, postępowanie zgodnie z wybranym sposobem analizy dobranym do rodzaju próbki [36–39].

Ważnym elementem każdego sposobu analitycznego jest śledzenie wydajności chemicznej całego procesu, co najczęściej realizowane jest na podstawie pomiaru grawimetrycznego, bądź śledzenia wydajności wydzielania strontu (ścieżka strontowa) z pomiaru aktywności promieniotwórczej wprowadzanego ^{85}Sr . Należy tutaj zauważyć, że trudnorozpuszczalne sole strontu (SrSO_4 , SrCO_3 , SrC_2O_4) są solami bezwodnymi natomiast wytrącany na ostatnim etapie $\text{Y}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ jest związkiem uwodnionym. Cytowane prace poza opracowaniami HASL–300 [5], problem ten pomijają. Według danych z powyższego opracowania [5] powstający szczawian itru jest dziewięciowodny $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ stąd współczynnik grawimetryczny itru do szczawianu itru wynosi 3,396. Zasygnalizowany powyżej problem ma istotne znaczenie przy obliczaniu stężenia promieniotwórczego oznaczanego izotopu (wydajność chemiczna jest wprowadzana do mianownika wszystkich stosowanych wzorów).

Bez względu na wybrany sposób analizy czy to na drodze pomiaru radiometrycznego ^{90}Sr i ^{90}Y , czy ^{90}Y ważne jest przestrzeganie czasu, jaki musi upłynąć celem osiągnięcia równowagi radiochemicznej obu izotopów. Zaprezentowane na Rys. 2 widma ^{90}Sr i ^{90}Y wykonane metodą FS–DPM [34] pokazują, że równowaga radiochemiczna osiągnięta jest po upływie 12 dni.



Rysunek 2. Widma ^{90}Sr i ^{90}Y otrzymane metodą FS–DPM [34]

Biorąc pod uwagę fakt, że aktywności promieniotwórcze oznaczanego izotopu są niewielkie w stosunku do stężenia pierwiastka stabilnego wynikającego z wiel-

kości tła geochemicznego [4] (np. $100 \text{ Bq/kg } ^{90}\text{Sr}$ odpowiada stężeniu strontu $1,9 \times 10^{-8} \text{ mg/kg}$ gleby [12]), wiarygodność uzyskiwanych wyników w znacznym stopniu zależy od najniższego poziomu aktywności promieniotwórczej jaki możemy oznaczyć przy zastosowaniu danej metody – wartość MDA (minimalna aktywność właściwa możliwa do oznaczenia w danej metodzie) [40, 41]. Wartość MDA powinna być obliczana dla każdej analizowanej próbki.

Jak wspomniano powyżej ważnym problemem jest przechodzenie radionuklidów pierwotnych do próbek końcowych co w przypadku oznaczeń na podstawie pomiaru ^{90}Sr i ^{90}Y jest trudne do wykrycia na drodze pomiaru radiometrycznego. Analiza ścieżką itrową stwarza znacznie lepsze warunki kontroli na podstawie śledzenia krzywej rozpadu ^{90}Y (po upływie 21 dni wielkość zliczeń odpowiada wielkości tła). W takim przypadku za wartość tła powinno się przyjmować wynik pomiaru po wygaśnięciu ^{90}Y (ekspotencjalna krzywa rozpadu zbliża się asymptotycznie do poziomu tła naturalnego).

Poprawność uzyskiwanych wyników weryfikowana jest przez większość autorów na podstawie oznaczeń w próbkach testowych wykonywanych w laboratoriach MAEA (Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej), dla ^{90}Sr są to najczęściej próbki gleby o symbolach Soil-6, IAEA-375, testach międzylaboratoryjnych, bądź na własnych próbkach o znanej aktywności.

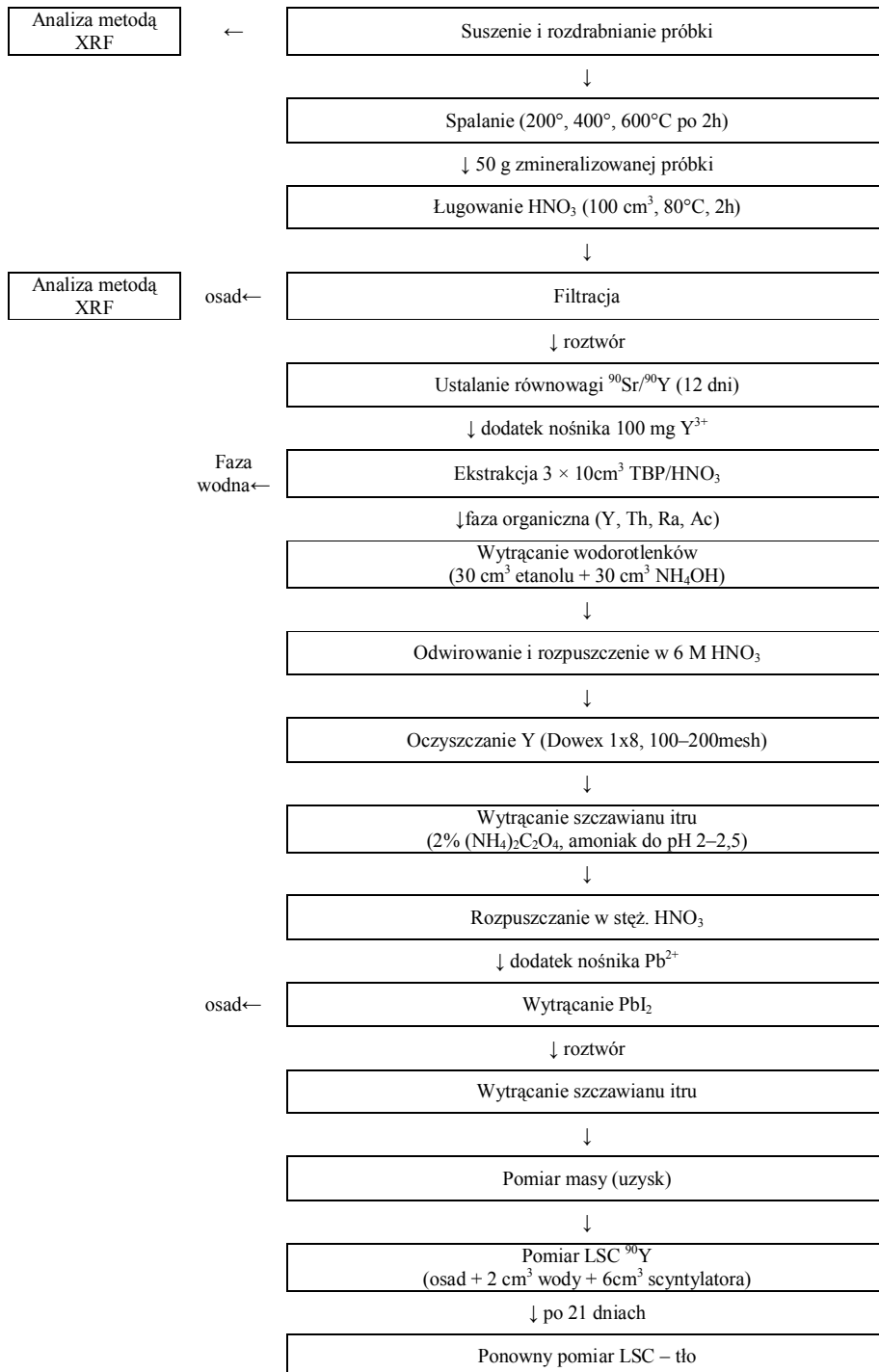
PODSUMOWANIE

Na podstawie powyższych rozważań można zdaniem autora niniejszej pracy zaproponować metodę analizy opartą na ścieżce itrowej według schematu podanego na następnej stronie.

Zaproponowany sposób analizy ^{90}Sr opiera się na prostych czynnościach, daje się łatwo modyfikować do różnego rodzaju próbek, faktyczny czas pracy analityka po odliczeniu oczekiwania na równowagi (ok. 33 dni) wynosi 6 godzin, metoda jest korzystna ekonomicznie.

Zaprezentowane poniżej metody analizy ^{90}Sr są z dobrym skutkiem wykorzystywane w badaniach nad zachowaniem się tego radionuklidu w środowisku przyrodniczym. Ważnym z punktu widzenia czystości środowiska naturalnego jest zjawisko migracji pionowej w układach glebowych a także śledzenie współczynników przeniesienia w układzie gleba-roślina.

Proces migracji pionowej izotopu zaczyna się od chwili jego pojawienia się w glebie. Migracja zależy od wielu czynników i ma różne prędkości na początku tuż po opadzie większą a następnie mniejszą [42]. Najwyższe stężenie ^{90}Sr po awarii w Czarnobylu obserwowano na głębokości 3–5 cm ale nie oznacza to, że izotop nie pojawiał się na głębokości 20 cm. Stwierdzono, że gleby organiczne zatrzymywały izotop w ilości 40–70%, natomiast gleby nieorganiczne 90% wartości początkowej na głębokości 0–5 cm. Problem migracji radionuklidów jest dość obszernie relacjonowany w literaturze [np. 43–46].

Schemat postępowania analitycznego oznaczania ^{90}Sr „ścieżką itrową”

Współczynnik przeniesienia (transferu TF_m) definiowany najczęściej jako iloraz stężenia promieniotwórczego w roślinie i glebie określa stan skażenia roślinności oraz ich indywidualną zdolność do kumulowania izotopu jeżeli wartości TF_m są wyższe od 1. Badaniom tego parametru poświęcono też wiele miejsca w literaturze przedmiotu [np. 47–53].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Z. Szepeke, *Promieniowanie jest wśród nas*, Wydawnictwo Ministerstwa Obrony Narodowej, Warszawa, 1989, 5.
- [2] S. Bieszczada, J. Sobota, *Zagrożenie, ochrona i kształtowanie środowiska przyrodniczo-leśnego*, Wydawnictwo AR, Wrocław 1993, s. 90.
- [3] M. Siemiński, *Fizyka zagrożeń środowiska*, Wydawnictwo Naukowe PAN, Warszawa 1994, s. 50.
- [4] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wydawnictwo Naukowe PAN, Warszawa 1999, s. 117.
- [5] HASL-300, *The procedures manual of the environmental measurements laboratory*, M.D. Ericson, Director, N.A. Chieco Editor, 28 Edition, Edition EML. U. S. Department of Energy, 1997, Sr-03-RC
- [6] S. Zhu, A. Ghods, J.C. Veselsky, A. Mirna, R. Schelenz, *Radiochimica Acta*, 1990, **51**, 195.
- [7] R.D. Wilken, S.R. Joshi, *Radioactivity & Radiochemistry*, 1991, **3**, 14.
- [8] M. Filss, W. Botsch, J. Habdl, R. Michel, *Radiochimica Acta*, 1998, **83**, 81.
- [9] •. Grahek, I. Eškinja, K. Koštutić, S. Cerjan-Stefanović, *Croatica Chem. Acta*, 2000, **73**, 795.
- [10] J.J. Mateos, E. Gomez, F. Garcias, M. Casas, V. Cerda, *Appl. Radiat. Isot.*, 2000, **53**, 139.
- [11] I. Friberg, NRPS (Nordic Radiation Protection Society) 11th Congress, August 26–30, 1996, Reykjavick, Iceland, *Conference proceedings*, 1996 (in doctoral thesis Ingvar Friberg, *Determination of ^{90}Sr and the Transuranium Elements in Event of Nuclear Accident*, Göteborg1998).
- [12] I. Friberg, *Determination of ^{90}Sr and the Transuranium Elements in Event of Nuclear Accident doctoral thesis*, Göteborg, 1998.
- [13] *Measurement of Radionuclides in Food and the Environment A Guidebook-IAEA*, Vienna 1989.
- [14] I. Friberg, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1997, **226**, 55.
- [15] P. Gaca, praca doktorska Uniwersytet Gdański, 2004.
- [16] K. Bunzl, W. Krackie, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1991, **148**, 115.
- [17] R. Bojanowski, D. Knapińska-Skiba, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1990, **138**, 207.
- [18] J. Solecki, S. Chibowski, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2001, **247**, 165.
- [19] F.L. Melquiades, C. R. Appoloni, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2004, **262**, 533.
- [20] E. Gómez, F. Garcias, M. Casas, V. Cerda, *Appl. Radiat. Isot.*, 1997, **48**, 699.
- [21] R. Stella, M. T. Ganzerli Valentni, L.Maggi, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1992, **161**, 413.
- [22] M. Pimpl, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1995, **194**, 311
- [23] V. Mikulaj, J. Hlatky, L. Vašekova, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1986, **101**, 51.
- [24] R. Blackburn, M.S. Al-Masari, *Appl. Radiat. Isot.*, 1993, **44**, 683.
- [25] J. Solecki – dane nie publikowane.
- [26] Q. Chen, X. Hou, Y. Yu, H. Dahlgard, S. P. Nielsen, *Anal., Chim. Acta* 2002, **466**, 109.
- [27] O. Alhassanieh, A. Abdul-Hadi, M. Ghafar, A. Aba, *Appl. Radiat. Isot.*, 1999, **51**, 493.
- [28] J.P. Foris, R.F. Buchanan, *Anal. Chem.*, 1964, **36**, 1157.
- [29] E.H. Borai, E.A., El-Sofany, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2004, **262**, 69.
- [30] E. Blasius, W. Klein, U. Schön, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1985, **89**, 389.

- [31] E. Gejci, J. Radioanal. Nucl. Chem., 1996, **213**, 165
- [32] N. Vajda, A. Ghods-Esphahani E. Cooper, P.R. Danesi, J. Radioanal. Nucl. Chem., 1992, **162**, 307.
- [33] F. Goutelard, R. Nazard, C. Bocquet, N. Coquenlorge, P. Letessier, D. Calmet, Appl. Radiat. Isot., 2000, **53**, 145.
- [34] M.H. Lee, K.H. Chung, G.K. Choi, C.W. Lee, Appl. Radiat. Isot., 2002, **52**, 257.
- [35] I. Friberg, Appl. Radiat. Isot., 1999, **50**, 365.
- [36] A.L. Sanchez, D.L.J. Singleton, Radioanal. Nucl. Chem., 1996, **209**, 41.
- [37] J. Moreno, J.J. LaRosa, P.R. Danesi, K. Bums, P. Deregge, N. Vajda, M. Sinjomeri, Radioactivity & Radiochemistry, 1998, **9**, 35.
- [38] J. Moreno, N. Vajda, P.R. Danesi, J.J. LaRosa, E. Zeiller, P. Deregge, M. Sinjomeri, J. Radioanal. Nucl. Chem., 1997, **226**, 279.
- [39] H. Ramebäck, M. Skalberg, J. Radioanal. Nucl. Chem., 1999, **240**, 661.
- [40] International Standard, *Determination of the detection limit and decision threshold for ionizing radiation measurements*, Part 2, Ref. no. ISO 11929-2:2000(E), 11
- [41] B. Bocker, R. Hall, K. Inn, J. Lawrence, P. Ziemer, G. Eisele, B. Wachholz, W. Burr Jr, Health Phys., 1991, **60**, 45.
- [42] *Present and future environmental impact of the Chernobyl accident*, IAEA-TECDOC-1240, (2001), 11.
- [43] A.I. Sheglov, O.B. Tsvetnova, and A.L. Klyashtorin, *Biogeochemical migration of technogenic radionuclides in forest ecosystems*, Nauka, Moscow 2001, 155.
- [44] Y.A. Ivanov, N. Lewyckyj, S.E. Levchuk, B.S. Prister, S. K. Frisakova, N. P. Arkhipov, A.N. Arkhipov, S.V. Kruglov, R.M. Alexakhin, J. Sandalls, S. Askbrant, J. Environ. Radioactivity, 1997, **35**, 1.
- [45] J. Solecki, S. Chibowski, Pol. J. Environ. Stud., 2002, **11**, 157.
- [46] P. Bossew, M. Gastberger, H. Gohla, P. Hofer, A. Humber, J. Environ. Radioactivity, 2004, **73**, 87.
- [47] N. Green, B. T. Wilkins, D.J. Hammond, J. Radioanal. Nucl. Chem., 1997, **226**, 195.
- [48] Z. Ould-Dada, I. Fairlie, C. Read, J. Environ. Radioactivity, 1999, **52**, 159.
- [49] S. Ehleken. G. Kirchner, J. Environ. Radioactivity, 2002, **58**, 97.
- [50] M. Gastberger, F. Steinhäusler, M. Gerzabek, H. Lettner, A. Hubmer, J. Environ. Radioactivity, 2000, **49**, 217.
- [51] J. Solecki, S. Chibowski, J. Radioanal. Nucl. Chem., 2002, **252**, 89.
- [52] T. Ban-nai, Y. Muramatsu, J. Environ. Radioactivity, 2002, **63**, 251.
- [53] J.W. Mietelski, P. Szawałko, E. Tomankiewicz, P. Gaca, S. Małek, J. Barszcz, S. Grabowska, J. Radioanal. Nucl. Chem., 2004, **262**, 645.

Praca wpłynęła do Redakcji 25 listopada 2005

**FORMALDEHYD W POWIETRZU –
ŹRÓDŁA, TOKSYCZNOŚĆ,
METODY USUWANIA Z POWIETRZA
POMIESZCZEŃ**

**FORMALDEHYDE IN AIR –
SOURCES, TOXICOLOGY AND METHODS
OF REMOVAL FROM INDOOR AIR**

**Irena Jacukowicz-Sobala,
Elżbieta Kociolek-Balawejder**

*Katedra Technologii Chemicznej, Wydział Inżynieryjno-Ekonomiczny,
Akademia Ekonomiczna we Wrocławiu
ul. Komandorska 118/120, 53-345 Wrocław*

Abstract

Wstęp

1. Formaldehyd w atmosferze
 - 1.1. Źródła naturalne i antropogeniczne
 - 1.2. Emisja wtórna
 - 1.3. Przemiany
2. Stężenia formaldehydu w powietrzu
3. Metody ograniczania emisji formaldehydu do powietrza w pomieszczeniach
4. Metody usuwania formaldehydu z powietrza pomieszczeń
 - 4.1. Adsorpcja
 - 4.1.1. Adsorpcja na węglu aktywnym
 - 4.1.2. Chemisorpcja na modyfikowanych sorbentach
 - 4.2. Utlenianie
 - 4.2.1. Utlenianie nadmanganianem potasu
 - 4.2.2. Katalityczne utlenianie tlenem powietrza
 - 4.2.3. Fotoutlenianie z zastosowaniem ditlenku tytanu
5. Metody oznaczania formaldehydu w powietrzu

Piśmiennictwo cytowane



Dr hab. inż. Elżbieta Kociolek-Balawejder ukończyła studia na Wydziale Inżynieryjno-Ekonomicznym Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu w 1977 roku. W 1986 roku na tym samym wydziale obroniła pracę doktorską. W roku 2003 na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach uzyskała stopień doktora habilitowanego nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej. Od ukończenia studiów pracuje w Katedrze Technologii Chemicznej na Wydziale Inżynieryjno-Ekonomicznym Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu, którą obecnie kieruje.

Zainteresowania naukowe: technologia chemiczna organiczna, chemia i technologia reaktywnych polimerów, polimery redoksove, reaktywne polimery w ochronie środowiska.



Mgr inż. Irena Jacukowicz-Sobala ukończyła w 2001 roku studia Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej – kierunek biotechnologia. Obecnie jest zatrudniona na stanowisku asystenta w Katedrze Technologii Chemicznej na Wydziale Inżynieryjno-Ekonomicznym Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu.

Zainteresowania naukowe: chemia i ochrona środowiska, mikrozanieczyszczenia organiczne środowiska naturalnego, wykorzystanie reaktywnych polimerów w procesach oczyszczania.

ABSTRACT

Formaldehyde is known to be ubiquitous pollutant in an atmospheric environment. It enters the atmosphere from natural processes such as: biomass combustion, metabolic processes and from direct human sources – fuel combustion (automotive, power plants and waste incinerators) and industrial emissions (occurring during production, use and storage of formaldehyde). Formaldehyde is also formed in photochemical oxidation of methane and other volatile organic compounds including natural and anthropogenic ones, like: alkanes, alkenes, aldehydes and alcohols [6, 16]. Acting as a source of radicals in the atmosphere and precursor of ozone, peroxyacetyl nitrate and nitric acid formation, formaldehyde is an important contributor to photochemical smog in urban air [7, 10, 20, 21].

Although natural direct emissions and secondary production seem to be larger than direct anthropogenic releases, the highest levels of formaldehyde concentrations occur near anthropogenic sources. Concentrations of formaldehyde in clean rural air are usually below $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and about $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in urban areas [3].

Formaldehyde is a major intermediate product in chemical manufacturing. Its main uses are the production of phenolic, urea, melamine and polyacetals resins, which are widely used as adhesives and binders in wood, textile, pulp and paper industries. Formaldehyde is also used as a preservative, disinfecting and cleaning agent in many products used in daily life. Building, decorating and insulating materials, furniture, wooden floors, carpets and textile garments are significant formaldehyde emissions sources in indoor areas. In addition formaldehyde in homes is released (about 10–30%) from combustion processes (tobacco smoking, fireplaces and furnaces). Due to the widespread distribution of formaldehyde sources in houses, average levels of its concentrations in indoor air are $20\text{--}60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and are usually evaluated according to limits of formaldehyde concentration [3, 11, 16, 22].

Formaldehyde even at low exposure levels causes burning sensations in the eyes, nose and throat, and contributes to sick house syndrome. Long-term exposure induces sensitization to formaldehyde which may develop an allergic reaction. Formaldehyde was a suspected carcinogen and an established 2A group in the International Agency for Research on Cancer (IARC) classification system until 2004, when the working group of IARC reclassified it as a human carcinogen (1G) [3, 4].

According to the toxicity and exposure levels of formaldehyde, there is the necessity to take measures to reduce formaldehyde concentrations in indoor air. There are some simple ways of limiting its emission, i.e. buying wood products, furniture and decorating materials with low formaldehyde content, ensuring adequate ventilation, temperature moderation and reduction of humidity levels [22]. The most effective solution is air cleaning which is recently becoming more popular. There are some general methods of air purification like adsorption of formaldehyde on activated carbon or other adsorbents with functional groups reactive to formaldehyde (usually primary and secondary amine groups) [48-65], and an alternative technique – oxidation, including: heterogenous catalytic oxidation with air, photocatalytic degradation and oxidation of formaldehyde using potassium permanganate filters [76-91].

Key words: formaldehyde, indoor air, air purification, adsorption, oxidation, photodegradation

Słowa kluczowe: formaldehyd, powietrze wewnętrzne, adsorpcja, utlenianie, fotodegradacja

WSTĘP

Ważnym działaniem proekologicznym chroniącym powietrze atmosferyczne jest oczyszczanie gazów odlotowych pochodzących z instalacji przemysłowych, zakładów energetycznych, transportu samochodowego, szeroko rozumianych procesów spalania i różnej innej działalności gospodarczej. Wykorzystuje się w tym celu metody absorpcyjne, adsorpcyjne, dopalanie termiczne i katalityczne. Metody te pozwalają na skuteczne oczyszczenie gazów odlotowych od różnych niebezpiecznych domieszek, m.in. SO_2 , NO_x , CO , HCl , H_2S , NH_3 , Cl_2 , występujących zazwyczaj w dość dużych stężeniach (od 10 ppm do kilku % obj.). Tak więc w praktyce przemysłowej usuwa się z gazów odlotowych przede wszystkim bardzo reaktywne i agresywne związki nieorganiczne, które stwarzają bezpośrednie zagrożenie dla środowiska [1].

Ostatnio coraz więcej uwagi poświęca się organicznym zanieczyszczeniom powietrza. W powietrzu atmosferycznym występują co prawda w niewielkim stężeniu (rzędu 0,01–1,0 ppm), jednak są wysoce toksyczne, a dzięki znacznej reaktywności mogą uczestniczyć w reakcjach fotochemicznych przekształcając się w jeszcze bardziej szkodliwe produkty. Szczególną cechą organicznych zanieczyszczeń powietrza jest ich podwyższone stężenie nie tylko w obiektach produkcyjnych, lecz przede wszystkim w miejscu aktywności życiowej człowieka (mieszkania, biura, zakłady użyteczności publicznej, ulice miast). Dla usunięcia z powietrza mikrozanieczyszczeń organicznych tradycyjne metody oczyszczania mieszanin gazowych są nie tylko nieefektywne pod względem technicznym i ekonomicznym, lecz wręcz niemożliwe do zrealizowania (np. w pomieszczeniach mieszkalnych). Poszukuje się więc tanich, prostych i skutecznych metod usuwania z powietrza szczególnie niebezpiecznych związków organicznych, w tym formaldehydu. Okazuje się, że większość z nas narażona jest na bezpośrednie działanie tego związku [2].

W ostatnich latach przeprowadzono na świecie wiele badań dotyczących wpływu formaldehydu na organizmy żywe. W 2005 r. zakończono ośmioletni program dotyczący ryzyka narażenia i toksykologii formaldehydu w ramach Zintegrowanego Systemu Informacji na temat Ryzyka (IRIS – *Integrated Risk Information System*) realizowanego przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (US EPA). Ustalono, że formaldehyd jest substancją rakotwórczą dla ludzi, a badania *in vitro* dowiodły jego genotoksycznego działania na komórki bakterii i ssaków. W 2004 r. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) przekwalifikowała formaldehyd z grupy związków prawdopodobnie kancerogennych 2A do grupy związków o działaniu kancerogenym 1G [3]. Wykazano, że długotrwałe inhalacyjne działanie formaldehydu już przy stężeniach rzędu 0,01 ppm (stężenie formaldehydu wynoszące 1,0 ppm odpowiada stężeniu 1,2 mg HCHO/m^3) może spowodować uczulenia, które następnie rozwijają się w alergie. Krótkotrwałe stężenia na poziomie 0,1–5 ppm wywołują łzawienie oczu; przy stężeniach 10–20 ppm występują silne podrażnienia oczu, gardła i nosa oraz trudności w oddychaniu; przy stężeniach

50–100 ppm pojawiają się duszności, stany zapalne oskrzeli i płuc oraz obrzęk płuc, co może doprowadzić do śmierci [4].

Formaldehyd jako mikrozanieczyszczenie powietrza jest substancją dość trudną do usunięcia z tego środowiska. W tym celu wykorzystuje się następujące jego właściwości:

- dobrą rozpuszczalność w wodzie wynikającą z polarnego charakteru cząsteczki,
- silne właściwości redukujące (szczególnie w środowisku zasadowym) – formaldehyd dość szybko ulega utlenieniu do kwasu mrówkowego, a następnie do dwutlenku węgla i wody,
- dużą reaktywność w stosunku do amin I- i II-rzędowych [5].

Ze względu na niskie stężenie formaldehydu w atmosferze wewnętrznej, najczęściej stosowane metody usuwania tego związku z powietrza pomieszczeń opierają się na adsorpcji, chemisorpcji i utlenianiu z wykorzystaniem czynników utleniających, mających postać ciała stałego (duże stężenie grup funkcyjnych na powierzchni, łatwe stosowanie). Produkuje się je w postaci proszku, granulek, pastylek, płytek, arkuszy, które umieszcza się w wentylatorach lub przewodach wentylacyjnych i klimatyzacyjnych. W ofercie wielu firm pojawiają się urządzenia wymuszające przepływ powietrza w pomieszczeniu, zaopatrzone w adsorbenty formaldehydu. Projektuje się również reaktory do przeprowadzania fotokatalitycznego utleniania tego związku. Niektóre reagenty wykorzystuje się na etapie produkcji artykułów wyposażenia wnętrz (zasłony, tapety, rolety, okleiny do mebli) nadając tym artykułom dekoracyjnym dodatkową właściwość tj. wiązania formaldehydu zawartego w powietrzu.

1. FORMALDEHYD W ATMOSFERZE

1.1. •RÓDŁA NATURALNE I ANTROPOGENICZNE

Najważniejszym naturalnym źródłem formaldehydu jest fotoutlenianie metanu, choć pewne znaczenie mają też pożary oraz biogenna aktywność, której produkty takie jak izopren i monoterpeny stanowią prekursorzy aldehydów w powietrzu [6]. Formaldehyd jest produktem metabolizmu niektórych roślin, alg i bakterii jednak ilości emitowane tą drogą są niewielkie.

•ródła antropogeniczne formaldehydu to:

- procesy spalania
- emisja z produkcji, przetwórstwa i wykorzystania formaldehydu.

Największy udział w dostarczaniu formaldehydu do atmosfery ma motoryzacja. Obliczono, że w Kanadzie w 1997 r. pojazdy wyemitowały ponad 11 tys. ton formaldehydu, podczas gdy jego całkowita emisja z zakładów przemysłowych w tym samym roku wyniosła około 1,5 tys. ton [6].

Emitowane przez motoryzację ilości formaldehydu zależą od rodzaju i jakości paliwa, stanu technicznego silników, stosowania katalizatorów samochodowych. Samochody wyposażone w silnik diesla emitują mniej formaldehydu w porównaniu z samochodami benzynowymi. Spalanie specjalnego paliwa zawierającego 85% metanolu i 15% benzyny powoduje pięciokrotnie wyższą emisję formaldehydu w porównaniu ze zwykłą benzyną [7, 8]. Zawartość w paliwie silnikowym MTBE w ilości 15% lub etanolu w ilości 10% powoduje wzrost emisji formaldehydu odpowiednio, o 16% i 19% [9, 10]. Dzięki stosowaniu katalizatorów samochodowych możliwe jest dziesięciokrotne obniżenie emisji tego związku. Najwyższe stężenia formaldehydu osiągnane są podczas początkowej pracy kiedy silnik jest jeszcze zimny, wówczas temperatura jest zbyt niska żeby katalizator mógł efektywnie pracować.

Formaldehyd jako produkt procesu spalania jest też emitowany z obiektów energetycznych (elektrowni, elektrociepłowni, palenisk domowych) oraz spalarni odpadów. Obliczono, że kanadyjskie elektrownie w ciągu roku emitują prawie 23 tony formaldehydu, a instalacje termicznego unieszkodliwiania odpadów około 10 ton. Warto dodać, że palenie papierosów również emituje znaczne ilości formaldehydu, którą w Kanadzie oceniono na prawie 100 ton [6].

Przemysłowa emisja formaldehydu odbywa się na etapach jego produkcji, przetwarzania i wykorzystania. Z prawie 6 milionów ton produkowanego rocznie na świecie formaldehydu większość wykorzystywana jest do produkcji żywic stosowanych w przemyśle drzewnym, papierniczym i tekstylnym (40% – żywice mocznikowo-formaldehadowe, 10% – żywice fenolowo-formaldehadowe, 10% – poliacetale, 5% – żywice melaminowo-formaldehadowe). Formaldehyd wchodzi w skład farb, lakierów i klejów. Stosowany jest także do syntezy metylenodianiliny, heksametylenotetraminy, 1,1,1-trimetylopropanu, pentaerytrytolu, EDTA (kwasu etylenodiaminotetraoctowego). Prawie 100 tys. ton formaldehydu rocznie wykorzystuje się w postaci 0,5% i 0,9% roztworów wodnych jako środki bakterio- i grzybobójcze. Dzięki tym właściwościom jest składnikiem środków czystości, środków dezynfekujących, a jako konserwant używany bywa do produkcji kosmetyków [11].

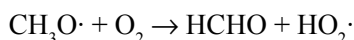
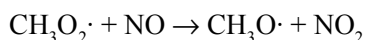
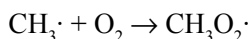
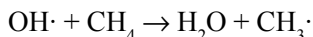
Większość formaldehydu wyemitowanego ze źródeł antropogenicznych przedostaje się do atmosfery. Obliczono, że ze 101 przebadanych zakładów przemysłowych w Kanadzie, w 1997 r. wyemitowane zostało prawie 1,5 tys. ton formaldehydu, z tego do atmosfery 94%. W USA, w 1999 r. z 849 instalacji przemysłowych uwolniono prawie około 11 tys. ton formaldehydu, z tego 58% do atmosfery. Szacuje się że cała ilość formaldehydu zawarta w środkach czystości, środkach dezynfekcyjnych i innych produktach powszechnego użytku, po zastosowaniu odprowadzana jest bezpośrednio do ścieków [6].

1.2. WTÓRNA EMISJA

Substancje organiczne obecne w atmosferze ulegają wielokierunkowym przemianom, a aldehydy najczęściej są pierwszymi trwałymi produktami tych reakcji.

Prekursory formaldehydu mają pochodzenie naturalne i antropogeniczne. Najważniejsze z nich to: alkany (metan), alkeny (eten, propen), aldehydy (akroleina, aldehyd octowy) i alkohole (metanol, etanol), a także izopren oraz monotereny. Duża liczba prekursorów formaldehydu powoduje, że emisja wtórna często przekracza bezpośrednią emisję tego związku. W niektórych miejscach udział emisji wtórnej stanowi nawet 70–90% (Los Angeles [6]).

W czystym powietrzu spośród lotnych związków organicznych najwyższe stężenie osiąga metan (1,75 ppm). Utlenianie tego związku ma zasadniczy wpływ na stężenie formaldehydu w powietrzu i przebiega następująco [12]:



Inne reakcje odpowiedzialne za wtórne tworzenie formaldehydu wymienia Solberg i wsp. [13]. Podzielono je na cztery grupy:

- 1) $\text{NO} + \text{CH}_3\text{O}_2\cdot$
- 2) $\text{NO} + \text{RO}_2\cdot$, ($\text{RO}_2\cdot$ = rodniki nadtlenu alkali)
- 3) alkeny + O_3 , (wg Atkinsona także alkeny + $\text{OH}\cdot$ oraz alkeny + $\text{NO}_3\cdot$ [12])
- 4) pozostałe reakcje: izopren + O_3 , $\text{RO}_2\cdot + \text{RO}_2\cdot$; nadtlenuki + $\text{OH}\cdot$; nadtlenuki + $h\nu$, glioksal + $h\nu$.

Udział poszczególnych reakcji i ilość wytworzonego w troposferze formaldehydu zależy od wielu czynników. Najważniejszymi są wielkość promieniowania słonecznego, stężenia prekursorów formaldehydu oraz temperatura. Latem dominuje emisja wtórna, sprzyja jej dłuższy dzień, słoneczna, sucha pogoda, biogenna aktywność, z którą wiąże się wzmożona produkcja naturalnych węglowodorów. Zimą, w nocy i wcześniej rano produkcja formaldehydu wyraźnie spada. Z badań wykonanych w Atenach wynika, że latem 83% formaldehydu powstaje w wyniku wtórnej emisji, natomiast zimą tylko 33% [10]. Badając powietrze w okolicach Kopenhagi stwierdzono, że na skutek podwyższonej aktywności fotochemicznej w ciągu dnia, w godzinach od 15.00 do 19.00 stężenie formaldehydu było o 50% wyższe w stosunku do odnotowywanych stężeń w godzinach nocnych [14].

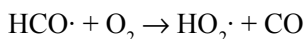
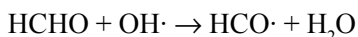
Wysokie stężenia formaldehydu w powietrzu nie zawsze wynikają z obecności jego stacjonarnych źródeł lub wzmożonego ruchu samochodowego. Badania w Atenach wykazały, że stężenia formaldehydu w centrum miasta nieznacznie tylko różniły się od stężeń na peryferiach. Przyczyną był transport związków organicznych i ich fotoutlenianie poza centrum miasta [10]. To samo zjawisko zaobserwowano podczas analizy stężeń formaldehydu w powietrzu centralnej Japonii. Wykazała ona, że związek ten nie tylko pochodzi z lokalnych źródeł, ale duże znaczenie ma dalekosiężny transport tzw. starzejących się mas powietrza (związki organiczne w cza-

się transportu ulegają utlenieniu do aldehydów) [15]. W rolniczym regionie pod Kopenhagą zaobserwowano czasowo podwyższone stężenia formaldehydu. Jako przyczynę zidentyfikowano wiatry wiejące z nad Środkowej Europy przynoszące masy powietrza zanieczyszczone związkami organicznymi [14].

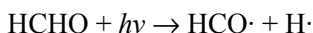
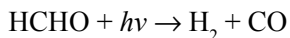
1.3. PRZEMIANY

Wprowadzony do atmosfery formaldehyd (pochodzący ze źródeł pierwotnych i powstający w reakcjach wtórnych) nie kumuluje się w niej, lecz ulega dość szybkemu rozpadowi. Z tego powodu nie obserwuje się transportu tego związku na duże odległości. Analizowano skład wody deszczowej w regionie gdzie występowało El Nino, huragany i sztormy, a więc powietrze morskie wolne od formaldehydu. Stężenia formaldehydu były takie same latem i zimą, a ich wartości odpowiadały jego stężeniom w najczystszych regionach globu. Jego źródła na lądzie nie zanieczyszczały więc morskiej atmosfery [16].

Głównymi reakcjami odpowiedzialnymi za rozkład formaldehydu w troposferze są: reakcja z rodnikami hydroksylowymi



oraz fotoliza pod wpływem promieniowania słonecznego w zakresie nadfioletu, która może przebiegać w dwojaki sposób:



Tak więc rozkład formaldehydu zależy głównie od intensywności nasłonecznienia, pory dnia, temperatury oraz stężenia rodników hydroksylowych. Dlatego w powietrzu kilku badanych, europejskich miast reakcja z rodnikami hydroksylowymi odpowiadała za usuwanie formaldehydu około 50% latem, natomiast zimą 10% [13]. Ponadto formaldehyd z troposfery usuwany jest w reakcji z rodnikami azotanowymi. Rodniki te tworzą się w nocy, dlatego wtedy reakcja z formaldehydem przebiega najintensywniej.

Produktem wymienionych przemian jest szczególnie niekorzystny rodnik formylowy, który w reakcji z tlenem daje tlenek węgla i rodnik nadtlenkowy, ten ostatni znacznie podwyższa reaktywność atmosfery. Rodniki powstające w powyższych reakcjach są ważnymi czynnikami odpowiedzialnymi za tworzenie fotochemicznego smogu [17].

Formaldehyd z atmosfery usuwany jest też na drodze suchego i mokrego osadzania. Procesy te nabierają znaczenia dopiero w nocy, głównie za sprawą wyhamowania fotochemicznych reakcji, z tego samego powodu wzrasta znaczenie wymy-

wania zimą. Badania przeprowadzone w Północnej Europie wykazały, że na drodze mokrego osadzania w zimie było usuwane 60% formaldehydu [13]. W innym miejscu, w niezanieczyszczonej atmosferze deszcz był odpowiedzialny za usuwanie tylko 1% formaldehydu powstałego w procesie fotoutleniania metanu [17]. Z kolei w Północnej Karolinie w USA z powodu intensywnej deszczy i wysokich stężeń formaldehydu w powietrzu latem, właśnie wtedy udział wymywania był wysoki i stanowił 70% całkowitego osadzania formaldehydu [16].

Chemia formaldehydu w powietrzu zależy od tak wielu czynników jak klimat, nasłonecznienie, opady, kierunek wiatrów, lokalne źródła tego związku i jego prekursorów tak, że udziały poszczególnych procesów tworzenia i degradacji tego związku w różnych regionach świata należy rozpatrywać indywidualnie.

2. STĘŻENIA FORMALDEHYDU W POWIETRZU

Stężenie formaldehydu w czystym powietrzu atmosferycznym wynosi średnio 1–1,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Powietrze morskie jest zazwyczaj czystsze od powietrza kontynentalnego. W powietrzu miejskim formaldehyd osiąga stężenia rzędu 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [3]. Latem jego stężenie jest wyższe niż zimą na skutek zwiększonej wtórnej emisji i intensywnej biogennej produkcji związków organicznych. Wahania stężeń widoczne są również w dzień i w nocy, przyczyną różnic jest duży ruch samochodowy w ciągu dnia i promieniowanie słoneczne niezbędne w procesach fotochemicznego tworzenia formaldehydu. W Tabeli 1 przedstawiono zawartości formaldehydu w powietrzu atmosferycznym miast i obszarów wiejskich.

Kilkakrotnie wyższe stężenia formaldehydu odnotowuje się w powietrzu pomieszczeń zamkniętych, średnio wynoszą one 20–60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [3]. Formaldehyd w pomieszczeniach może stanowić nawet 60–70% wszystkich zanieczyszczeń organicznych i pochodzi głównie ze źródeł wewnętrznych [23]. Jako ciekawostkę można dodać, że w latach 80. szczególnie wysokie stężenia na poziomie nawet 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ odnotowywano w nowo wyprodukowanych przyczepach kempingowych [3].

Okolo 50–80% formaldehydu obecnego w pomieszczeniach ulatnia się z materiałów budowlanych i dekoracyjnych, do produkcji których używa się żywic formaldehydowych [23]. Najważniejszymi spośród nich są materiały drewnopochodne jak płyty wiórowe, paździerzowe, płyty MDF (*Medium Density Fibreboard* – płyty pilśniowe o średniej gęstości), płyty HDF (*High Density Fibreboard* płyty pilśniowe o dużej gęstości), sklejka. Tak więc formaldehyd emitowany jest ze stolarki budowlanej, np. meble, panele podłogowe i ścienne, boazeria, drzwi, ale także z tkanin dekoracyjnych, np. zasłony, obicia, dywany i wykładziny. Ponadto formaldehyd ulatnia się z farb, lakierów, izolacji wykonanych z pianek mocznikowo-formaldehydowych.

Tabela 1. Stężenia formaldehydu w powietrzu atmosferycznym w wybranych miejscach na świecie

Miejsce	Stężenie $\mu\text{g HCHO}/\text{m}^3$		Lit.	
Miasta:				
Rzym	11 (zima)	17 (lato)	[18]	
Ateny (centrum miasta)	17		[10]	
Ateny (dzielnica mieszkalna)	10		[10]	
Kopenhaga	0,2 (zima)	7 (lato)	[7]	
Warszawa	5,5–8,6 ^a	50 ^b	[19]	
Łódź	7–10 ^a	35 ^b	[19]	
Poznań	4–6 ^a	17 ^b	[19]	
Tamów	4 ^a	12 ^b	[19]	
Szczecin	8 ^a	51 ^b	[19]	
Autostrada: (Finlandia)	dzień	2,5 (zima)	37 (lato)	[20]
	noc	1,4 (zima)	4,8 (lato)	[20]
Obszary wiejskie:				
Schauinsland (Niemcy)	1,6		[21]	
Dorset (Kanada)	1,9		[22]	
Średnioroczne stężenie dopuszczalne w Polsce D_a wynosi $4,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$				

^a stężenie średnioroczne; ^b stężenie maksymalne jednostkowe

Podobnie jak w powietrzu zewnętrznym tak i w pomieszczeniach istotnym źródłem formaldehydu są procesy spalania (palenie papierosów i paleniska domowe) – ich udział może stanowić 10–30% ogólnej emisji [23]. W pomieszczeniach biurowych dodatkowym źródłem formaldehydu są wyroby papierowe i urządzenia lasekowe (drukarki i ksero). Urządzenia te emitują niewielkie ilości ozonu, który związki organiczne znajdujące się w powietrzu może utleniać do aldehydów [24].

Stężenia formaldehydu osiągane w pomieszczeniu zależą od powierzchni całkowitej materiałów będących jego źródłem, a także od ich wskaźnika emisji (Tabela 2). Badania wykonane w pomieszczeniach biurowych wykazały, że najwyższe stężenia spośród przebadanych obiektów stwierdzono w pomieszczeniach, gdzie znajdowały się meble z płyty MDF oraz meble tapicerowane [28]. Emisji formaldehydu sprzyja podwyższona temperatura oraz duża wilgotność powietrza, ponieważ woda odpowiedzialna jest za hydrolizę grup metylolowych w żywicach formaldehydowych. Bardzo wysokie stężenia tego związku odnotowano w obiektach biurowych na Tajwanie ($120\text{--}970 \mu\text{g HCHO}/\text{m}^3$) [29]. Autorzy przypuszczają, że przyczyną tego jest subtropikalny klimat, charakteryzujący się wysokimi temperaturami i wil-

gotnością w ciągu całego roku. Również niedostateczna wentylacja powoduje akumulację formaldehydu w powietrzu pomieszczeń [30]. Wyższą emisję wykazują nowe materiały. W świeżo wybudowanych budynkach stężenie formaldehydu jest zazwyczaj wysokie i po jakimś czasie maleje do osiągnięcia pewnej stałej wartości, która może utrzymywać się przez kilka lat ($130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zaraz po wybudowaniu i $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ po 80 i 250 dniach) [31].

Tabela 2. Wskaźniki emisji formaldehydu z wybranych materiałów budowlanych, elementów wyposażenia wnętrz i palenisk domowych

Materiał / Źródło emisji	Wskaźnik emisji $\mu\text{g HCHO}/\text{m}^2\text{h}$	Lit.
Płyta HDF (płyta pilśniowa o dużej gęstości)	150	[25]
Płyta MDF (płyta pilśniowa o średniej gęstości)	330	[25]
Wykładzina podłogowa	0,05	[23]
Panele podłogowe	40–1400	[23]
Płyta z wełny mineralnej	72	[26]
Pianka mocznikowo-formaldehydowa	40–2000	[23]
Dym papierosowy strumień główny (wdychany przez palacza)	368–448 $\mu\text{g}/\text{szt}$	[27]
strumień boczny (ulatniający się z tlącego papierosa)	7,7–50,4 $\mu\text{g}/\text{szt}$	[27]
Piec gazowy w kuchni	40–90 mg/m^3 gazu	[23]

W Polsce wyróżnia się dwie dopuszczalne średniodobowe wartości stężeń formaldehydu w pomieszczeniach, w zależności od ich kategorii. Wartość $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ obowiązuje w pomieszczeniach kategorii A – mieszkania, magazyny żywności, sale szkolne i szpitalne, a wartość $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ odnosi się do pomieszczeń kategorii B – budynki użyteczności publicznej, pomieszczenia gospodarcze [33]. W większości badanych budynków, w różnych regionach świata, także w Polsce, stężenia formaldehydu często przekraczają stężenia dopuszczalne (Tabela 3). Badając powietrze w pomieszczeniach mieszkalnych i biurowych na Górnym Śląsku (w Gliwicach, Tychach i Bytomiu) stwierdzono, że w 65% obiektów mieszkalnych, przez ponad połowę czasu badań, stężenie formaldehydu przekraczało stężenie dopuszczalne. Natomiast w połowie badanych biur stężenia dopuszczalne przekroczone były przez ponad 40% czasu wykonywania pomiarów [28, 34].

Tabela 3. Stężenie formaldehydu w pomieszczeniach

Miejsce	Stężenie $\mu\text{g HCHO}/\text{m}^3$	Lit.
Polska (Bytom, Gliwice, Tychy, pomieszczenia mieszkalne)	57	[32]
USA (pomieszczenia mieszkalne)	95	[25]
Anglia (pomieszczenia mieszkalne)	25	[25]
Dania (budynek – zakończenie budowy)	290	[32]
(budynek – 40 dni po zakończeniu budowy)	50	[32]
Polska (Bytom, pomieszczenia biurowe)	72	[28]
Taiwan (pomieszczenia biurowe)	120–970	[29]

3. METODY OGRANICZANIA EMISJI FORMALDEHYDU DO POWIETRZA W POMIESZCZENIACH

Formaldehyd obok tlenków węgla, tlenków azotu, tlenków siarki, amoniaku, mikrobiologicznych zanieczyszczeń i innych lotnych związków organicznych występujących w powietrzu pomieszczeń, jest czynnikiem powodującym „syndrom chorego budynku”. Przy stężeniach formaldehydu rzędu 50–120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ osoby przebywające w pomieszczeniu odczuwały gorsze samopoczucie na skutek złej jakości powietrza [23].

Człowiek większość swojego czasu (60–70%) spędza w budynkach, dlatego dbałość o dobrą jakość powietrza ma ogromne znaczenie. Najprostsze sposoby na obniżenie stężeń formaldehydu każdy może zastosować samodzielnie w domu. Należą do nich działania zmieniające parametry fizyczne i skład powietrza oraz stwarzanie fizycznych barier dla formaldehydu [23, 35]:

- wentylacja pomieszczeń i ich częste wietrzenie,
- obniżenie temperatury i wilgotności powietrza,
- wygrzewanie nowych budynków przed zamieszkaniem,
- ograniczenie wykorzystania materiałów drewnopochodnych i pianek zawierających formaldehyd,
- sezonowanie materiałów drewnopochodnych przed skierowaniem ich do odbiorców,
- pokrywanie powierzchni materiałów drewnopochodnych warstwą dyfuzyjną (stosowane warstwy dyfuzyjne to najczęściej farby i lakiery np. nitrocelulozowe, poliuretanowe, ale także powłoki winylowe lub okleiny papierowe impregnowane melaminą [36, 37]).

Zgodnie z raportem Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego (CEN) CR 1752:1998 „Wentylacja w budynkach: Kryteria kształtowania środowiska wewnątrz budynków” w obiektach klasyfikowanych jako budynki o wysokich wymaganiach

(pomieszczenia kategorii A) większa część powierzchni powinna być wykonana z materiałów o emisji formaldehydu nie przekraczającej $50 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ [38]. Jak zaznaczono wcześniej, niedawno formaldehyd został zakwalifikowany do grupy G1 – substancji rakotwórczych w klasyfikacji IARC, dlatego przewiduje się, że wartość podana wkrótce może być obniżona.

W ciągu ostatnich dwudziestu lat emisję formaldehydu z materiałów budowlanych i dekoracyjnych udało się zmniejszyć o 90% [35]. Obniżenie emisji osiągnięto na skutek zmian technologicznych na etapie produkcji żywic i klejów. Należą do nich:

- obniżenie stosunku formaldehydu do mocznika w recepturze żywic,
- dodatek do żywic substancji ograniczających emisję formaldehydu,
- pokrywanie powierzchni drewnopochodnych materiałów substancjami wiążącymi formaldehyd,
- wymiana formaldehydu na inny czynnik sieciujący w produkcji żywic i klejów.

Obniżenie stosunku formaldehydu do mocznika z 2,0 do 1,5 daje bardzo duży spadek emisji formaldehydu z otrzymanej żywicy. Badania wykazały, że z płyty klejonej żywicą o stosunku formaldehyd:mocznik równym 1,8, emisja formaldehydu po siedmiu dniach wyniosła $175 \text{ mg}/100 \text{ g}$ płyty, natomiast przy stosunku formaldehyd:mocznik równym 1,27 – tylko $49 \text{ mg}/100 \text{ g}$ płyty. Nieznacznie pogorszyły się jednak niektóre właściwości użytkowe wyrobu gotowego [39].

Modyfikatory żywic mocznikowo-formaldehydowych, ograniczające emisję formaldehydu, działają w różny sposób. Jedna grupa związków trwale wiąże formaldehyd, wydzielający się z produktów podczas ich użytkowania. Inne substancje neutralizują kwaśne katalizatory utwardzania żywic, które przyspieszają proces degradacji polimerów powodując uwalnianie formaldehydu. Poliakrylamid jako czynnik modyfikujący właściwości żywicy wpływał na zmniejszenie emisji formaldehydu dwudziestopięciokrotnie zarówno poprzez reakcję z formaldehydem jak i neutralizowanie kwaśnego utwardzacza [40]. Jako modyfikatory wiążące wolny formaldehyd stosowano mieszaniny karbaminianów butylu i butylenu z 2-imidazolidonem [41], taninę [42], mocznik, tiomocznik i 2-imidazolidon [43]. Emisję formaldehydu z żywic fenolowo-formaldehydowych obniżono poprzez modyfikację polimeru melaminą i mocznikiem [44] lub karbamoilowaną skrobią [45].

Gotowe produkty drewnopochodne można także poddawać impregnacji i pokrywać substancjami wiążącymi formaldehyd. W tym celu stosowane były warstwy polimerowe o grupach aminowych, roztwory małowcząstkowych związków nieorganicznych jak: sole amonowe, węglany, wodorowęglany, wodorosiarczany oraz roztwory związków organicznych jak: guanidyna, cyjanoguanidyna, 2-imidazolidon. W 1988 roku G. Deraedt opublikował przegląd literatury patentowej w zakresie ograniczania emisji formaldehydu z różnego rodzaju produktów otrzymanych na bazie żywic formaldehydowych [46].

Emisję formaldehydu z wyrobów drewnopochodnych można wyeliminować poprzez zastąpienie go innym czynnikiem sieciującym np. mniej lotnym aldehydem

furfurylowym, octowym lub akroleiną [47]. W końcu lat osiemdziesiątych na rynku wyrobów drzewnych pojawił się klej na bazie diizocyanianu difenylometylenu (MDI). Posiada bardzo dobre właściwości klejące, jednak ze względu na wysoką cenę i pewne inne niekorzystne właściwości ma ograniczone zastosowanie. Czasem stosowany jest w postaci mieszanin z żywicami mocznikowo-formaldehydowymi [48, 49]. Również w przemyśle włókienniczym w ramach dostosowywania emisji formaldehydu do obowiązujących norm coraz częściej zastępuje się go N-metylowymi pochodnymi 2-imidazolidonu lub kwasami wielowodorotlenowymi jako czynnikami sieciującymi [50].

4. METODY USUWANIA FORMALDEHYDU Z POWIETRZA POMIESZCZEŃ

Wiele lat badań doprowadziło do znacznego ograniczenia, ale nie wyeliminowania formaldehydu z naszego otoczenia. Jego stężenia w pomieszczeniach są ciągle przekraczane. Poszukuje się metod usuwania tego związku z powietrza pomieszczeń.

Od dawna znane są dwie stosunkowo proste metody ograniczania stężenia formaldehydu w pomieszczeniach, które nie są jednak przeznaczone dla indywidualnych użytkowników i pomieszczeń mieszkalnych. Pierwsza z nich polega na przymywaniu materiałów drewnopochodnych wodnym roztworem amoniaku. Metoda ta opisana jest na stronie internetowej US EPA z komentarzem o jej uciążliwości ze względu na stosowany reagent (substancja drażniąca, agresywna dla otoczenia). Druga metoda polega na ozonowaniu powietrza. Dostępne na rynku ozonatory produkują ozon w bardzo niskim stężeniu ponieważ jest on toksyczny dla ludzi. Sposób budzi kontrowersje ponieważ uzyskane stężenia ozonu mogą być zbyt niskie aby utlenić aldehydy do ditlenku węgla i wody, natomiast mogą okazać się wystarczające do utlenienia innych związków organicznych obecnych w powietrzu do jeszcze bardziej szkodliwych [24, 35].

4.1. ADSORPCJA

4.1.1. Adsorpcja na węglu aktywnym

Adsorpcja jest powszechnie stosowaną metodą eliminacji zanieczyszczeń występujących w środowisku w niewielkich stężeniach. Znane są różne rodzaje adsorbentów, ale wśród nich dominującą pozycję ma węgiel aktywny. Ma on jednak dużo mniejszą selektywność niż inne sorbenty. W przypadku oczyszczania powietrza pomieszczeń, które jest mieszaniną zawierającą kilka zanieczyszczeń wymagających usunięcia, właśnie ta cecha staje się jego zaletą. Permar i Grosjean przebadali sku-

teczność usuwania z powietrza formaldehydu, ditlenku azotu, ditlenku siarki, siarkowodoru i ozonu – zanieczyszczeń występujących w muzeach. Przetestowano około dwudziestu sorbentów, spośród nich tylko węgiel aktywny usuwał wszystkie zanieczyszczenia z zadowalającą skutecznością [51].

Ponieważ węgiel aktywny zbudowany jest głównie z obojętnych atomów węgla, dlatego na jego powierzchni lepiej adsorbują się cząsteczki niepolarne. Adsorpcja polarnych cząsteczek takich jak formaldehyd, szczególnie przy małych stężeniach adsorbentu, jest bardzo trudna i zależy od efektywności kontaktu z powierzchnią węgla aktywnego. Najlepszy kontakt reagentów zostaje osiągnięty w porach o rozmiarze zbliżonym do rozmiarów adsorbowanej cząsteczki. Dużą zdolnością adsorpcji formaldehydu charakteryzują się węgle o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej i strukturze mikroporowatej [52]. Kolejnym czynnikiem wpływającym na zdolność adsorpcji formaldehydu jest chemiczny charakter powierzchni adsorbenta. Polarny charakter nadają jej heteroatomy, takie jak tlen i azot wbudowane w strukturę węglową lub tworzące grupy funkcyjne. Umożliwiają one utworzenie słabych wiązań elektrostatycznych i wodorowych. Przykładowe struktury jakie tworzy formaldehyd na zaadsorbowanej powierzchni węgla aktywnego przedstawiono w pracy [53].

Węgiel aktywny o polarnej powierzchni otrzymuje się z prekursorów bogatych w heteroatomy lub poprzez wprowadzenie grup reaktywnych w strukturę węglowego adsorbentu. Tanada i wsp. poddali węgiel aktywny nitrowaniu, a następnie redukcji. W ten sposób otrzymali sorbenty zawierające grupy aminowe, bardzo skutecznie usuwające formaldehyd z wody [54]. Wzrost adsorpcji formaldehydu z powietrza uzyskano na węglu aktywnym, do którego wprowadzono grupy aminowe za pomocą silanowych czynników wiążących [55].

K. Laszlo do produkcji węgla aktywnego wykorzystał odpadowe polimery: polieteraftalan etylenu i poliakrylonitryl. Po aktywacji fizycznej węgiel aktywny otrzymany z poliakrylonitrylu zawierał na powierzchni ok. 5% atomów azotu i ok. 5% atomów tlenu. Ponieważ politereftalan etylenu nie zawiera atomów azotu w swojej strukturze, dlatego próbowano wprowadzić je w dodatkowym procesie aktywacji, poprzez traktowanie węgla aktywnego kwasem azotowym, a następnie wygrzewanie w temp. 700°C w atmosferze azotu. Co prawda nie udało się w ten sposób wprowadzić grup azotowych, ale dzięki dodatkowej obróbce sorbent ten zawierał ponad 10% atomów tlenu, podczas gdy węgiel aktywny otrzymany metodą fizycznej aktywacji, zawierał tylko ok. 4,5% atomów tlenu na powierzchni. Wszystkie otrzymane przez tego autora adsorbenty miały strukturę mikroporowatą. Węgiel aktywny otrzymany z poliakrylonitrylu zawierał następujące ugrupowania azotowe: struktury pirydynowe, pirolowe, pirydolowe i czwartorzędowe grupy amoniowe. Wszystkie sorbenty miały grupy tlenowe i były to głównie grupy: karbonylowe, fenolowe, laktone, chinonowe i eterowe. Wszystkie trzy węgle aktywne wykazywały powinowactwo do cząsteczki formaldehydu, a adsorpcja zachodziła w bardzo krótkim czasie. Najlepszy okazał się węgiel z poliakrylonitrylu, który w ciągu 15 minut obniżał

stężenie formaldehydu z 2,3 ppm do 0,15 ppm, mimo że jego powierzchnia właściwa była kilkakrotnie mniejsza od powierzchni dwóch pozostałych próbek. Ilość związanego formaldehydu przypadająca na jednostkę powierzchni węgla wyniosła 15 cząsteczek/100 nm² w przypadku węgla aktywnych otrzymanych z politereftalanu etylenu i 65,7 cząsteczek/100 nm² w przypadku węgla aktywnego otrzymanego z poliakrylonitrylu. Za skuteczną adsorpcję formaldehydu odpowiadały grupy zawierające azot, dodatkowy korzystny wpływ miały grupy zasadowe, które wiązały kwas mrówkowy powstający w wyniku utleniania formaldehydu tlenem powietrza. Liczba grup tlenowych nie wpływała na zdolność adsorpcji, ale poprawiała kinetykę procesu [56].

Skutecznie usuwano formaldehyd na węglu aktywnym otrzymanym z pozostałości produkcji kawy [57]. Odpady aktywowano różnymi czynnikami: ditlenkiem węgla, parą wodną, zarówno po impregnacji ZnCl₂, jak i z pominięciem tej operacji. Zbadano skuteczność usuwania formaldehydu w zależności od charakteru chemicznego powierzchni i struktury porowatej sorbentu. Otrzymane adsorbenty porównano z handlowym węglem CH-I1000 o strukturze mikroporowatej. Najlepszy (nawet w porównaniu z CH-I1000) okazał się węgiel aktywny po karbonizacji w atmosferze azotu i po aktywacji tylko chlorkiem cynku. Jego zdolność adsorpcji wyniosła 360 mg HCHO/g podczas gdy zdolność adsorpcji węgla handlowego wyniosła 250 mg HCHO/g. Węgiel ten miał stosunkowo małą powierzchnię właściwą (470 m²/g) w porównaniu z węglem handlowym (790 m²/g). Duża skuteczność usuwania formaldehydu spowodowana była obecnością grup hydrofilowych (O–H, C=O, C–O). Badania spektroskopowe FTIR pokazały wyraźną zależność między zdolnością adsorpcji formaldehydu, a chemicznym charakterem powierzchni. Zdolność adsorpcji rosła wraz ze wzrostem zawartości grup hydrofilowych, a malała ze zwiększeniem liczby grup hydrofobowych (C=C, C–H). Chemiczny charakter powierzchni miał większy wpływ na adsorpcję formaldehydu niż powierzchnia właściwa adsorbenta.

Ostatnio pojawiły się na rynku węgle aktywne otrzymane z włókien celulozowych i akrylowych. Zaletami tych węgli są: jednolita struktura porów oraz większa zdolność adsorpcji i desorpcji w porównaniu z klasycznymi węglami aktywnymi. Z powodu silnie hydrofobowego charakteru powierzchni, ich zdolność do adsorpcji formaldehydu jest niewielka. Poprzez aktywację powietrzem węgla aktywnego otrzymanego z jedwabiu wiskozowego i celulozy Rong i wsp. otrzymali sorbenty, które skutecznie adsorbowały formaldehyd [58, 59]. Aktywacja spowodowała pojawienie się na powierzchni węgla tlenowych grup funkcyjnych, głównie karboksylowych. Duża liczba grup tlenowych, przy jednocześnie dobrze rozwiniętej powierzchni, pociągała za sobą wzrost zdolności adsorpcji formaldehydu. Autorzy przypuszczają, że początkowo formaldehyd poprzez wiązania wodorowe i interakcje dipolowe był wiązany na powierzchni, a potem adsorpcja zachodziła wewnątrz porów [58]. Aktywacja tlenem węgla aktywnego otrzymanego z włókna celulozowego spowodowała prawie dwukrotny wzrost zdolności adsorpcji formaldehydu, natomiast otrzyma-

nego z włókna wiskozowego pięciokrotny wzrost zdolności adsorpcji. Ponadto autorzy przeanalizowali wpływ czasu i temperatury aktywacji na zdolność adsorpcji formaldehydu, a także konkurencyjną adsorpcję wody [58, 59].

4.1.2. Chemisorpcja na modyfikowanych sorbentach

Modyfikowane adsorbenty nieorganiczne i organiczne stały się przedmiotem wielu patentów dotyczących usuwania formaldehydu z powietrza pomieszczeń. Najczęściej stosowaną strategią jest chemiczne wiązanie lub impregnacja adsorbenta związkami o dużej reaktywności w stosunku do formaldehydu. Najpowszechniej stosowanymi związkami są pierwszo- i drugorzędowe aminy, mocznik, tiomocznik, hydrazyna naniesione na stałe nośniki takie jak węgiel aktywny, aktywny tlenek glinu, zeolit, włókna polimerowe [60–64].

Gesser otrzymał adsorbenty w postaci polietylenoiminy i polietylenohydrazyny naniesionych na płytki z włókna szklanego [65]. Ich skuteczność zbadano w domach z aktywną cyrkulacją powietrza w sezonie grzewczym. Zainstalowano je w filtrach powietrza. Polietylenoiminowe filtry obniżyły stężenie formaldehydu z 0,102 ppm do 0,036 ppm w ciągu 12 dni, natomiast polietylenohydrazynowe z 0,159 ppm do 0,005 ppm w ciągu 7 dni. Filtry zachowywały aktywność przez dwa tygodnie, ponieważ tylko powierzchniowe warstwy adsorbenta reagowały z formaldehydem. W kolejnej pracy tego autora zmodyfikowano sposób otrzymywania filtrów – poliaminy nanoszono na włókno szklane za pomocą roztworu wodno-glicerynowego (70/30 obj.). Gliceryna umożliwiła dyfuzję formaldehydu w głąb warstwy adsorbującej i reakcję z wewnętrznymi grupami aminowymi, dzięki czemu czas pracy filtra wydłużył się do miesiąca. Badania wykazały, że masa zaadsorbowanego przez filtr formaldehydu (2,5 g) była bliska jego teoretycznej zdolności sorpcyjnej (3,0 g). Jako reaktywne polimery wiążące formaldehyd autorzy zaproponowali również poliwiniloaminę i polialliloaminę [66].

Naukowcy z firmy Aisin Seiki Co. i Omi Mining Co. do wiązania formaldehydu wykorzystali aminokwasy jako związki zawierające grupy aminowe [67, 68]. Najbardziej efektywnymi były aminokwasy zasadowe, posiadające grupę aminową również w łańcuchu bocznym. Poprzez impregnację sepiolitu (pianka morska, uwodniony krzemian magnezu $Mg_4[OH]_2 \times [H_2O]_3 [Si_6O_{15}] \times 3H_2O$) lizyną w ilości 5% otrzymano adsorbent bardzo reaktywny w stosunku do formaldehydu, który okazał się lepszy od węgla aktywnego modyfikowanego tym samym aminokwasem. Przyczyna prawdopodobnie leży w aktywacji grupy aminowej poprzez wymianę cząsteczki wody koordynacyjnie związanej z jonem magnezowym, na grupę karboksylową aminokwasu [68]. Zdolność adsorpcji formaldehydu otrzymanego sorbentu była dziesięciokrotnie wyższa od zdolności nieimpregnowanego sepiolitu i sto razy większa od zdolności powszechnie i uniwersalnie stosowanego do oczyszczania powietrza węgla aktywnego. Nowy adsorbent w postaci arkuszy znajdzie zastosowanie

wanie w produkcji tapet i zasłon. Przedmiotem patentu tej samej firmy jest sepiolit impregnowany witaminami B₁ i B₂, który skutecznie usuwał z powietrza formaldehyd i aldehyd octowy [69]. W innym patencie aminokwasy takie jak glicyna, alana, lizyna, fenyloalanina i hydroksylizyna zastosowano do impregnacji zeolitu [70]. Ciekawym adsorbentem są perełki silikażelu, na których poprzez reakcję etylenodiaminy z HCl otrzymano sól amoniową. Dodatkowo do adsorbentu wprowadzono indykator pH – błękit tymolowy. Zdolność adsorpcji formaldehydu na tym adsorbencie wynosiła 68,5 mg HCHO/g, a podczas wiązania formaldehydu czynnik zmienił barwę z pomarańczowej na różową [71].

Aminy zastosowano również w adsorbentach zawierających α -fosforan cyrkonu [72]. Pomiędzy warstwy fosforanu interkalowano dietylenotriaminę i pentaetylenoheksaminę. Otrzymano trzy różne sorbenty różniące się zastosowanymi aminami i odległościami między warstwami fosforanu: dietylenotriamina 1,02 nm i 1,57 nm oraz pentaetylenoheksamina 1,68 nm. Zdolność adsorpcji formaldehydu rosła wraz ze zwiększeniem odległości między warstwami i po stu dniach wynosiła odpowiednio: 113 mg HCHO/g, 180 mg HCHO/g i 180 mg HCHO/g. Podczas adsorpcji sorbenty mające początkowo postać białego proszku zmieniały barwę na żółtą, co skłoniło autorów do zbadania przebiegu reakcji. Na powierzchni zidentyfikowano kwas mrówkowy i metanol, co świadczy o tym, że podczas wiązania formaldehydu ulegał on jednoczesnej reakcji redukcji i utleniania – reakcji Canizzaro, zwykle zachodzącej w środowisku wodnym i katalizowanej silnymi zasadami. Tutaj rolę zasady pełniła grupa aminowa, która w trakcie reakcji przyjmowała proton od grupy HPO_4^{2-} . Podobnie adsorpcja przebiegała na sorbentach, które zamiast amin zawierały kationy amoniowe [73]. Odległości między warstwami fosforanowymi były mniejsze 0,76 nm. Zdolność adsorpcji wynosiła po 56 dniach 240 mg HCHO/g adsorbenta.

Substancje wiążące formaldehyd наносzono również na nośniki organiczne. Wykorzystując duże powinowactwo katechiny do formaldehydu, otrzymano skuteczne filtry z papieru i sklejek drewnianych, usuwające HCHO z powietrza. Impregnowano je 30% roztworem katechiny lub bogatym w nią ekstraktem z zielonej herbaty [74]. Opatentowano winylowe i akrylonitrylowe polimery, na które naniesiono guanidynę, cyjanoguanidynę lub inne związki zawierające grupy aminowe. Polimery stosuje się w formie laminatów na papierze, z którego produkuje się tapety, okleiny do drzwi i mebli. Tak otrzymane materiały skutecznie wiążą formaldehyd występujący w powietrzu pomieszczeń jak i ten wydzielający się z przedmiotów pokrytych okleiną [75–77].

4.2. UTLENIANIE

Oczyszczanie powietrza metodami adsorpcyjnymi polega na przeniesieniu formaldehydu z fazy gazowej do fazy stałej. Alternatywną technologią jest heterogeniczne utlenianie, którego zaletą jest przeprowadzanie zanieczyszczeń w bardziej bezpieczne dla zdrowia produkty. Produktami końcowymi utleniania formaldehydu

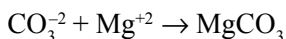
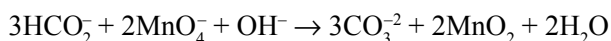
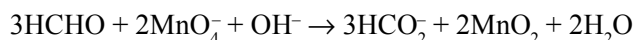
są woda i ditlenek węgla. Przy dość niskich jego stężeniach w pomieszczeniach powstające ilości produktów utleniania można uznać za pomijalne.

4.2.1. Utlenianie nadmanganianem potasu

Jednym z klasycznych utleniaczy formaldehydu jest nadmanganian potasu. Już w latach siedemdziesiątych był używany do utleniania formaldehydu zawartego w gazach odlotowych [78]. Obecnie jest składnikiem filtrów stosowanych do usuwania formaldehydu z pomieszczeń, gdzie jego stężenie uważane jest za zbyt wysokie (w biurach, szpitalach, pomieszczeniach gospodarczych). Nadmanganian potasu lub sodu może być zaadsorbowany fizycznie lub chemicznie na licznych nośnikach.

W jednej z prac testowano złożę nadmanganianu potasu osadzone na materiale ceramicznym. Adsorbent umieszczono w nowej przyczepie kempingowej wyposażonej w nawiew powietrza. W ciągu kilku godzin obniżono stężenie formaldehydu z 1,3–1,8 ppm do 0,2–0,3 ppm. Ponieważ utleniacz ten może reagować także z innymi zanieczyszczeniami powietrza, jego aktywność szybko uległa wyczerpaniu i już po kilku dniach stężenie formaldehydu wróciło do wartości początkowej [79].

Dorman i Stenger opatentowali czynnik utleniający formaldehyd zawierający jednocześnie indikator zużycia utleniacza. Nośnikiem nadmanganianu potasu lub sodu były wodorotlenki magnezu lub wapnia. Mają one dużą powierzchnię właściwą i jasną barwę. Zawartość nadmanganianu potasu stanowiła 2% otrzymanego adsorbenta. Zdolność usuwania formaldehydu z powietrza badano w warunkach laboratoryjnych, w temperaturze pokojowej. W ciągu pięciu dni, za pomocą tego czynnika, stężenie formaldehydu obniżono z 82 ppm do 0,9 ppm. Mechanizm utleniania formaldehydu na zasadowym nośniku jest następujący:



Redukcja soli nadmanganianowych do MnO_2 powodowała zmianę barwy powierzchni adsorbenta z różowej na brązową. Dzięki temu, że nośnik ma jasną barwę zmiana koloru reagenta była wyraźna i informowała o zużyciu utleniacza. Czynnik może być stosowany w postaci granulek lub pastylek, najlepiej umieszczony w miejscach, w których powietrze przepływa, takich jak filtry, kanały wentylacyjne, wyloty z ogrzewaczy powietrza [80].

Przedstawione poprzednio utleniacze działają doraźnie obniżając stężenie zanieczyszczeń i wymagają dosyć częstej wymiany utleniacza na świeży. Dlatego najnowsze prace firm produkujących filtry do oczyszczania powietrza m.in. z formaldehydu mają na celu przedłużenie czasu działania takich filtrów i zwiększenie wydajności impregnowania nośników solami nadmanganianowymi, tak by złożo zaj-

mowało mniej miejsca przy możliwie dużej zawartości utleniacza. Zawartość nadmanganianu w obecnie produkowanych filtrach wynosi około 4–5%. Czynnikiem ograniczającym działanie utleniacza jest blokowanie porów przez produkty uboczne reakcji utleniania [81].

Naukowcy z firmy Purafil sprawdzali, czy utlenianie za pomocą nadmanganianu naniesionego na nieorganiczne media odbywa się powierzchniowo. Wykazano, że powierzchnia utleniająca regeneruje się poprzez przemieszczanie się nadmanganianu potasu z wewnętrznych porów na powierzchnię, podczas gdy zanieczyszczenia przemieszczają się do wnętrza. Czynniki, które mają wpływ na proces utleniania są: struktura, rozmiar, liczba porów, chemiczny charakter powierzchni nośnika, ilość jonów nadmanganianowych i ilość niezwiązanej wody, która stanowi medium odpowiedzialne za przemieszczanie się utleniacza. Otrzymano filtr zawierający jako nośnik aktywny tlenek glinu lub zeolit, na którym osadzono nadmanganian sodu w ilości 20%. Kilkakrotnie przewyższał on skutecznością usuwania formaldehydu poprzednio opisane złoża. Cel osiągnięto poprzez:

- zastosowanie nadmanganianu sodu, który ma większą rozpuszczalność w wodzie od nadmanganianu potasu, dzięki czemu roztwór impregnujący miał wyższe stężenie; wyższe stężenie jonów nadmanganianowych na filtrze powodowało szybsze utlenianie związków organicznych do lotnych produktów – ditlenku węgla i wody,

- podwyższenie zawartości wody w filtrach do 15–25% (szczególnie łatwo osiągnąć to na zeolicie ponieważ wykazuje on dużą zdolność zatrzymywania wody) oraz usuwanie zanieczyszczeń przy wilgotności powietrza 40–50% [81].

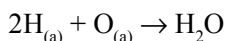
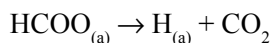
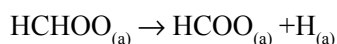
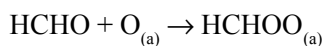
Obecnie na rynku istnieje wiele rodzajów filtrów zawierających nadmanganian potasu, których zadaniem jest usuwanie formaldehydu z pomieszczeń biurowych i mieszkalnych, ale także w zakładach przemysłowych, gdzie pracownicy narażeni są na podwyższone jego stężenia. Czasem są to mieszaniny węgla aktywnego i nadmanganianu potasu w stosunku masowym np. 60/40, 50/50. Dostępne na rynku są całe urządzenia zawierające kilka filtrów, z których jeden to np. węgiel aktywny lub aktywny tlenek glinu impregnowane nadmanganianem potasu. W zależności od zawartości utleniacza posiadają różne zdolności utleniania i różny czas aktywności, bywa że nawet kilka lat.

4.2.2. Katalityczne utlenianie tlenem powietrza

Termiczne lub katalityczne utlenianie tlenem powietrza jest popularną metodą usuwania formaldehydu z gazów odlotowych. Utlenianie takie przeprowadza się w wysokich lub podwyższonych temperaturach (termiczne temp. 750°C, katalityczne temp. 350°C) [5]. Z tego powodu jest nieekonomiczne i trudne do zrealizowania przy oczyszczaniu powietrza pomieszczeń. Główną wadą jest konieczność dostarczania dużej ilości energii oraz konieczność chłodzenia gazów odlotowych. Inną niedogodnością jest utrata aktywności katalizatora na skutek osadzania się przejś-

ciowych i ubocznych produktów utleniania na jego powierzchni. W kilku przypadkach udało się jednak zastosować katalizatory do utleniania formaldehydu w temperaturach pokojowych i przy jego niskich stężeniach.

Sekine i wsp. w warunkach laboratoryjnych utleniali formaldehyd w temperaturze otoczenia z wykorzystaniem kilku katalizatorów. Skuteczność utleniania formaldehydu wobec przebadanych katalizatorów wynosiła: Ag_2O (93%), MnO_2 (91%), TiO_2 (79%), CeO_2 (60%), Mn_3O_4 (53%) i PdO (53%). Do dalszych badań wybrano ditlenek manganu ponieważ w jego obecności formaldehyd był utleniany w temperaturze pokojowej, a reakcja w największym stopniu przebiegała w kierunku ditlenku węgla i wody. Stężenie formaldehydu obniżyło się z 520 ppm do 40 ppm w ciągu doby. Badano również przebieg, produkty pośrednie i produkty końcowe reakcji. Zaproponowany przez autorów mechanizm utleniania jest następujący [82]:



a – substancja zaadsorbowana na katalizatorze

Ci sami autorzy do usuwania formaldehydu zastosowali płytki z włókna szklanego, na które naniesiono mieszaninę węgla aktywnego (23%) i MnO_2 (77%) [79]. Tym razem oczyszczano powietrze w rzeczywistych warunkach, w pomieszczeniach nowo wybudowanych budynków, w temperaturze pokojowej i przy wilgotności powietrza 50%. Na przebieg reakcji wpływ miały: wielkość płytek, temperatura i początkowe stężenie formaldehydu. Efekty działania takich adsorbentów były bardzo zachęcające – w ciągu dwóch tygodni obniżono stężenie z ok. 0,2 ppm do 0,04 ppm. Ich reaktywność utrzymywała się przez siedem miesięcy. Ponadto stałe obniżanie stężenia formaldehydu w pomieszczeniach powodowało szybszą jego emisję z materiałów budowlanych, eliminując jego potencjalne źródło w przyszłości. W efekcie po usunięciu płytek, po miesiącu czasu ich działania, stężenie formaldehydu wracało do 50%, a po siedmiu miesiącach tylko do 20% wartości stężenia początkowego.

Kolejne badania miały na celu przedłużenie czasu działania katalizatora MnO_2 [83]. Przyczyną utraty aktywności było zatrucie jego powierzchni produktami ubocznymi reakcji utleniania formaldehydu, głównie jonami mrówczanowymi. W celu uzyskania efektu synergicznego postanowiono połączyć ten katalizator z mniej selektywnym, jeśli chodzi o produkty, ale skutecznym fotokatalizatorem – ditlenkiem tytanu. Działanie mieszaniny MnO_2 i TiO_2 porównywano z działaniem samego TiO_2 . Mieszanina tlenków znacznie lepiej usuwała formaldehyd niż sam ditlenek tytanu (odpowiednio 83% i 64%), zwiększyła się też produkcja ditlenku węgla, ale również jonów mrówczanowych. Dodatkowe naświetlanie środowiska reakcyjnego promieniowaniem UV jeszcze poprawiło utlenianie formaldehydu (do

88%) i produkcję ditlenku węgla, jednak katalizator w dalszym ciągu zatrutowany był mrówczanami.

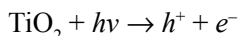
Literatura zawiera doniesienia dotyczące wykorzystania do utleniania formaldehydu innych katalizatorów, ale działających już w wyższej temperaturze niż pokojowa. Wprawdzie kompozyt Ru/CeO₂ utleniał formaldehyd w temperaturze otoczenia, ale utlenienie produktów przejściowych zachodziło dopiero w temp. 100°C [84]. Podobnie, bo dopiero w temp. 150°C przebiegało utlenianie na tańszym katalizatorze – kompozycie Ag/CeO₂ [85].

Przedmiotem japońskiego patentu jest katalizator składający się z metali szlachetnych w połączeniu z CeO₂, ZrO₂ lub ich mieszaniną, naniesione na aktywny tlenek glinu, zeolit lub krzemionkę, a także ditlenek tytanu w połączeniu z CeO₂ lub ZrO₂ na metalicznych nośnikach jak żelazo, miedź, glin. Katalizatory te skutecznie usuwały formaldehyd z powietrza w niskich temperaturach [86]. W innym patencie jest mowa o kompleksie Co z żywicą melaminowo-formaldehydową, który działał jako katalizator utleniania formaldehydu usuwając go z powietrza w temperaturze poniżej 20°C [87].

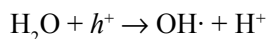
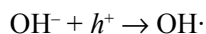
4.2.3. Fotoutlenianie z zastosowaniem ditlenku tytanu

Fotokatalityczne utlenianie stało się popularną technologią usuwania zanieczyszczeń z powietrza. Spośród fotokatalizatorów powszechnie stosowanym jest ditlenek tytanu. Charakteryzuje się tym, że katalizuje reakcje utleniania wielu zanieczyszczeń powietrza w temperaturze pokojowej, jest stabilny, bezpieczny i niedrogi. Wiele prac zostało poświęconych degradacji formaldehydu za pomocą fotokatalizy na TiO₂.

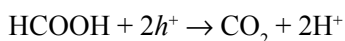
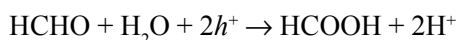
Mechanizm utleniania formaldehydu powyższą metodą został już dobrze poznany i opisany [88, 89]. Aktywacja powierzchni TiO₂ odbywa się pod wpływem promieniowania UV:

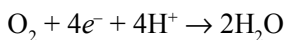


Elektron w paśmie przewodnictwa staje się czynnikiem redukującym, a dziura elektronowa czynnikiem utleniającym. Właściwym utleniaczem związków organicznych na ditlenku tytanu jest rodnik hydroksylowy, który powstaje w wyniku utlenienia zaadsorbowanych jonów hydroksylowych lub wody.



Formaldehyd utleniany jest dwustopniowo – w pierwszym etapie powstaje kwas mrówkowy, w drugim zachodzi utlenienie kwasu mrówkowego do ditlenku węgla i wody.





Całkowite utlenienie formaldehydu do ditlenku węgla i wody wymaga czterech dziur elektronowych.

Aktywne cząstki takie jak rodniki hydroksylowe są szybko tworzone, ale i szybko degradowane – im większe ich zagęszczenie na powierzchni katalizatora tym większa jest jego aktywność. Zagęszczenie centrów aktywnych zależy od natężenia światła [90]. Podczas fotodegradacji formaldehydu stosowano najczęściej światło o długości 350 i 365 nm oraz różnych natężeniach promieniowania: 0,015; 0,300; 0,750; 1,00 mW/cm² [88, 91, 92].

Głównymi czynnikami, które wpływają na utlenianie formaldehydu za pomocą ditlenku tytanu jest jego stężenie w powietrzu i wilgotność otoczenia. Formaldehyd jest cząsteczką polarną, jego adsorpcja na powierzchni TiO₂ zachodzi poprzez utworzenie wiązania wodorowego z grupą hydroksylową zaadsorbowaną na powierzchni katalizatora. Woda obecna w powietrzu adsorbuje się na adsorbencie w ten sam sposób. Dlatego formaldehyd i woda konkurują między sobą o miejsca adsorpcji na powierzchni katalizatora. Z drugiej strony obecność wody w powietrzu umożliwia odtwarzanie rodników hydroksylowych zużytych podczas reakcji utleniania i zapobiega utracie aktywności fotokatalitycznej TiO₂. Gdy wilgotność jest wysoka, szybkość reakcji jest limitowana przez małą adsorpcję formaldehydu, im wyższe jego stężenie tym większą stanowi konkurencję dla wody. Z kolei duże stężenie formaldehydu powoduje duże zużycie rodników hydroksylowych, a niedobór wody ogranicza aktywność katalizatora i spowalnia reakcję. Dlatego optymalna wilgotność warunkująca sprawne utlenianie formaldehydu jest tym wyższa im wyższe jest jego stężenie w środowisku [93].

Formaldehyd w powietrzu występuje w mieszaninie z innymi substancjami, które również mogą być utleniane. Nie pozostaje to bez znaczenia dla jego fotodegradacji. Niektóre związki mogą wspomagać reakcję, niektóre ją hamują. Zbadano jaki wpływ na usuwanie formaldehydu mają: SO₂, NO oraz lotne związki organiczne [94].

Wykazano, że fotodegradacja tlenku azotu jest źródłem rodników hydroksylowych, zatem wzrost ich stężenia wspomaga rozpad formaldehydu. Przy wysokiej wilgotności powietrza wpływ tlenku azotu jest silniejszy, natomiast wyższa konwersja formaldehydu przy niższych wilgotnościach powoduje, że wpływ tlenku azotu jest mniej zauważalny. Ditlenek siarki spowalnia utlenianie formaldehydu. Bardzo szybko utlenia się i w postaci jonów siarczanowych blokuje miejsca aktywne na powierzchni ditlenku tytanu. Obecność lotnych związków organicznych (benzen, toluen, etylobenzen i *o*-ksylen) również powodowała osłabienie utleniania formaldehydu. Przyczyny były dwie: konkurencja do miejsc adsorpcji na ditlenku tytanu oraz zatrucie bądź blokowanie katalizatora przejściowymi produktami ich fotodegradacji. Przy niższej wilgotności inhibicja była większa. Prawdopodobnie dlatego, że lepiej przebiegało utlenianie i więcej produktów przejściowych blokowało miejsca aktywne na katalizatorze [94].

Poprawę efektywności utleniania formaldehydu z udziałem TiO_2 można uzyskać przez połączenie tego katalizatora z adsorbentem. Ichiura i wsp. do oczyszczania powietrza z formaldehydu proponują zeolitowe arkusze zawierające TiO_2 . Zeolit odpowiedzialny jest za adsorpcję zanieczyszczenia, ditlenek tytanu za jego degradację i regenerację adsorbenta. Za pomocą arkuszy zeolit/ TiO_2 w ciągu 90 min. obniżono stężenie formaldehydu z 40 ppm do zera. Już po 5 minutach kontaktu reagentów stężenie formaldehydu spadło o 80% w porównaniu do stężenia początkowego. Sam ditlenek tytanu nie był tak aktywny, reakcja trwała dłużej, a dopiero po 120 minutach osiągnięto 90%-owe obniżenie stężenia formaldehydu. Arkusze zeolit/ TiO_2 można było używać wielokrotnie, natomiast sam ditlenek tytanu z każdym kolejnym użyciem tracił aktywność. Najlepszymi okazały się arkusze o zawartości Ti:zeolit 2:1 lub 1:4 [91]. Autorzy proponują by materiał zastosować do pokrywania ścian i sufitów. Czy bez dostarczania dodatkowego promieniowania UV materiał będzie zdolny do regeneracji? Czy światło słoneczne wystarczy do utrzymania jego aktywności? Tego autorzy nie wyjaśniają.

Podobnie synergiczny efekt jednoczesnej adsorpcji i fotokatalitycznej degradacji osiągnięto w połączeniu TiO_2 z węglem aktywnym [92]. Za pomocą reakcji tytanianu tetraizopropylowego w nadkrytycznym izopropanolu, w obecności węgla aktywnego, wprowadzono krystalizację ditlenku tytanu w strukturę adsorbenta. Tak otrzymane kompozyty znacznie lepiej usuwały formaldehyd z powietrza (z 400 ppm do 0 w ciągu 5 h) niż sam węgiel aktywny, ditlenek tytanu i ich mieszanina.

Poprawienie efektywności fotokatalitycznej konwersji formaldehydu na ditlenku tytanu osiągnięto modyfikując katalizator dodatkiem Fe_2O_3 oraz Pt [89]. Porównano skuteczność fotodegradacji formaldehydu na następujących katalizatorach: TiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, Pt/ TiO_2 , Pt/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Oczyszczając powietrze o stężeniu formaldehydu 100 ppm, po godzinie otrzymano następujące wydajności utleniania: 39%, 66%, 63% i 74%.

Ciekawe rozwiązanie aparaturowe tj. reaktor do oczyszczania powietrza z formaldehydu w pomieszczeniach przedstawili Shiraishi i wsp. [90]. Połączenie adsorpcji, desorpcji i fotoutleniania rozwiązuje problem niższej efektywności ditlenku tytanu przy stężeniach formaldehydu rzędu kilkuset ppb. Aparatura posiada rotor będący nośnikiem węgla aktywnego. Odpowiada on za adsorpcję formaldehydu z powietrza, które przepływa przez warstwę adsorbenta. Część rotora jest stale ogrzewana – w tym miejscu zachodzi desorpcja i jednocześnie zateżnienie formaldehydu. Dopiero tak stężony formaldehyd przepływa przez reaktor, zawierający 9 lamp UV i ditlenek tytanu. W reaktorze HCHO jest fotodegradowany do ditlenku węgla i wody. Za pomocą tego urządzenia w ciągu 20 minut obniżono stężenie formaldehydu w powietrzu z 300 do 83 ppb, a w ciągu godziny do zera. Adsorbent dzięki ciągłej desorpcji formaldehydu pracował długo, a fotokataliza przebiegała sprawnie. Autorzy zapewniają, że jest to pierwsze rozwiązanie aparaturowe, dzięki któremu w tak krótkim czasie udało się obniżyć stężenie formaldehydu w powietrzu pomieszczeń praktycznie do zera.

5. METODY OZNACZANIA FORMALDEHYDU W POWIETRZU

Duże znaczenie ze względu na prostotę, dostępność i niskie koszty w analizie formaldehydu mają metody spektrofotometryczne. Wśród nich najczęściej stosowana polega na reakcji formaldehydu z kwasem chromotropowym w obecności stężonego kwasu siarkowego. Otrzymany kompleks wykazuje maksimum absorpcji przy długości fali 580 nm. W Polskiej normie z 1976 roku jako roztwór pochłaniający zaleca się wodę destylowaną, ale może być stosowany 1%-owy roztwór siarczynu sodowego, a także adsorbent impregnowany wodorosiarczynem sodu, z którego za pomocą zdejonizowanej wody wymywa się utworzony addukt formaldehydu i HSO_3^- [95]. Polska norma dotycząca oznaczania formaldehydu w powietrzu atmosferycznym opiera się na pochłanianiu go w roztworze tetrachlorortęcianu sodowego, utworzeniu fioletowego kompleksu z chlorowodorkiem pararozaniliny w środowisku kwaśnym, a następnie analizie spektrofotometrycznej przy długości fali 550 nm [96]. Podobnie wykorzystuje się pochodne formaldehydu z acetyloacetone i 3-metylo-2-benzotiazolinohydrazyną [17].

Oznaczanie formaldehydu w pomieszczeniach zamkniętych według obowiązującej w Polsce normy wykonuje się poprzez przepuszczenie znanej objętości powietrza przez adsorbent – Chromosorb 101 w celu adsorpcji formaldehydu, następnie termicznej desorpcji i chromatograficznym oznaczeniu go z wykorzystaniem detektora płomieniowo-jonizacyjnego. Czulość metody wynosi $0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [97].

Techniki chromatografii gazowej wykorzystuje się także do oznaczania formaldehydu w postaci jego pochodnych. W reakcji formaldehydu z 2-hydroksymetylopiperydyną na sorbencie XAD–2 otrzymuje się oksazolidynową pochodną. W tej postaci, po desorpcji toluenem oznacza się jego stężenie z użyciem detektora płomieniowo-jonizacyjnego. Czulość metody wynosi $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$, natomiast zastosowanie detektora termojonowego poprawia ją do $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [98]. Formaldehyd można też oznaczyć jako oksym otrzymany w reakcji z *O*-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroksyloaminą, naniesioną na żel krzemionkowy, sorbent Tenax TA lub XAD–2. Następnie produkt ten jest termicznie desorbowany i oznaczany chromatograficznie z zastosowaniem bardzo czułego detektora wychwytu elektronów [99].

Oznaczanie formaldehydu, zarówno w Polsce jak i na świecie, często prowadzi się z wykorzystaniem chromatografii cieczowej. Technikę HPLC stosuje się zarówno w analizie zanieczyszczeń troposfery jak i powietrza w pomieszczeniach. Formaldehyd adsorbowany jest w próbnikach wypełnionych sorbentem np. silikazalem pokrytym 2,4-dinitrofenylohydrazyną, która z formaldehydem tworzy hydrazon. Związek ten jest następnie ekstrahowany z adsorbentu za pomocą acetonitrylu i oznaczany chromatograficznie z detekcją UV-Vis. Czulość metody wynosi $0,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W oznaczeniu przeszkadzają ozon i tlenki azotu. Interferencjom spowodowanym ich obecnością zapobiega się poprzez dołączenie do próbника filtra z jodkiem potasu lub tiosiarczanem sodu, które wiążą ozon i tlenki azotu [100].

Warto wspomnieć również o fluorymetrycznych metodach analizy stężeń formaldehydu. W wyniku reakcji formaldehydu z dimedonem, cykloheksadionem lub

acetyloacetonom powstają pochodne o właściwościach fluorescencyjnych [99]. Ostatni z reagentów jest selektywny w stosunku do formaldehydu, co eliminuje interferencje pochodzące od innych aldehydów. Ta metoda charakteryzuje się najlepszą czułością ($0,011 \mu\text{g}/\text{m}^3$) gdy wykonuje się ją w systemie przepływowo-wstrzykowym (FIA-flow injection analysis). Powietrze płynie w przewodzie, w którym koncentrycznie umieszczona jest rurka o półprzepuszczalnych ściankach. W rurce płynie woda w przeciwnym kierunku do powietrza. Woda stanowi pułapkę dla formaldehydu, a czynnikiem derywatyizującym jest wspomniany wyżej 1,3-cykloheksadion [101].

Analiza stężeń formaldehydu w różnych mediach jest trudna głównie ze względu na jego niskie stężenia i interferencje wywołane innymi zanieczyszczeniami. Z tego powodu metody spektrofotometryczne są coraz częściej wypierane przez techniki chromatograficzne, które charakteryzują się czułością, specyficnością i dobrą zdolnością rozdzielczą. Doskonali się sposoby pobierania próbek powietrza.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. Koniecznyński, *Ochrona powietrza przed szkodliwymi gazami*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004.
- [2] S. Zieliński, *Ekol. i Tech.*, 2001, **9**, 140.
- [3] Materiały Międzynarodowej Agencji do Badań nad Nowotworami (IARC), *Summary of Data Reported and Evaluation*, Vol. 88: Formaldehyde (Group1), June 2004, <http://www-cie.iarc.fr/htdocs/monographs/vol88/formal.html>.
- [4] Materiały Centralnego Instytutu Ochrony Pracy, <http://www.konferencjabhp.pl/3823.html>
- [5] J.D. Rutkowski, M. Szklarczyk, J. Świetlik, *Ochrona Powietrza*, 1983, **5**, 120.
- [6] Praca zbiorowa, *CICAD 40: Formaldehyde*, WHO, Genewa 2002.
- [7] K. Granby, C. Christensen, Ch. Lohse, *Atmos. Environ.*, 1997, **31**, 1403.
- [8] A.P. Altschuller, *Atmos. Environ.*, 1993, **27A**, 21.
- [9] L.A. Anderson, *Effects of Using Oxygenated Fuels on Formaldehyde and Acetaldehyde Concentrations in Denver*, Materiały konferencyjne AWMA Annual Meeting 94 th, 2001.
- [10] E. Bakeas, D. Argyris, P. Siskos, *Chemosphere*, 2003, **52**, 805.
- [11] Praca zbiorowa, *OECD SIDS: Formaldehyde*, UNEP Publications, Paris 2002.
- [12] R. Atkinson, J. Arey, S. Hoover, K. Preston, *Atmospheric Chemistry Overview*, California Environmental Protection Agency, September 2005.
- [13] S. Solberg, Ch. Dye, S.E. Walker, D. Simpson, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 195.
- [14] C. Christensen, H. Skov, T. Nielsen, Ch. Lohse, *Atmos. Environ.*, 2000, **34**, 287.
- [15] H. Satsumabayashi, H. Kurita, Y.S. Chang, G. Carmichael, H. Ueda, *Atmos. Environ.*, 1995, **29**, 255.
- [16] R. Kieber, M. Rhines, J. Willey, G.B. Avery, *Atmos. Environ.*, 1999, **33**, 3659.
- [17] Praca zbiorowa, *Kryteria zdrowotne środowiska: formaldehyd*, Instytut Medycyny Pracy, Łódź 1993.
- [18] M. Possanzini, V. Di Palo, M. Petricca, R. Fratarcangeli, D. Brocco, *Atmos. Environ.*, 1996, **30**, 3757.
- [19] Główny Urząd Statystyczny, *Ochrona Środowiska 2002*, Warszawa 2002.
- [20] E.L. Viskari, M. Vartiainen, P. Pasanen, *Atmos. Environ.*, 2000, **34**, 917.

- [21] J. Slemr, W. Junkermann, *Atmos. Environ.*, 1996, **30**, 3667.
- [22] J. Bottenheim, K. Anlauf, *Atmos. Environ.*, 1991, **25A**, 2001.
- [23] G. Oparczyk, *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, 2002, **36**, 217.
- [24] Materiały Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (US EPA), *Are Ozone Generators Effective in Controlling Indoor Air Pollution?*, <http://www.epa.gov/iedweb00/pubs/ozongen.html>.
- [25] A.T. Hodgson, D. Beal, J.E.R. McIlvaine, *Indoor Air*, 2002, **12**, 235.
- [26] R. Wiglusz, I. Jarnuszkiewicz, E. Sitko, G. Nickel, *Build. Environ.*, 2000, **35**, 53.
- [27] Materiały Kanadyjskiej Organizacji Zdrowia Canada Health, *Healthy living. Tobacco*, <http://www.hc-sc.gc.ca>.
- [28] G. Oparczyk, J. Koniecznyński, *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, 2002, **36**, 91.
- [29] P.C. Wu, Y.Y. Li, C.C. Lee, C.M. Chiang, H.J.J. Su, *Indoor Air*, 2003, **13**, 359.
- [30] T. Salthammer, F. Fuhrmann, S. Kaufhold, B. Meyer, A. Schwarz, *Indoor Air*, 1995, **5**, 120.
- [31] S.K. Brown, *Indoor Air*, 2002, **12**, 55.
- [32] P. Wolkoff, P.A. Clausen, P.A. Nielsen, L. Molhave, *Indoor Air*, 1991, **4**, 478.
- [33] Zarządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 12 marca 1996 r. w sprawie dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia, wydzielanych przez materiały budowlane, urządzenia i elementy wyposażenia w pomieszczeniach przeznaczonych na pobyt ludzi.
- [34] G. Oparczyk, J. Koniecznyński *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, 2002, **36**, 136.
- [35] Materiały Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (US EPA), *Sources of Indoor Air Pollution – Formaldehyde*, <http://www.epa.gov/iaq/formalde.html>.
- [36] W. Groah, G. Gramp, M. Trant, *Forest. Prod. J.*, 1984, **34**, 27.
- [37] G. Nemli, G. Colakoglu, *Build. Environ.*, 2005, **40**, 83.
- [38] J. Sowa, MuratorPlus, Instalacje wentylacyjne, *Klimatyzacja – problem; atmosfera klasy szkolnej a technika*, www.muratorplus.pl
- [39] G. Myers, *Forest. Prod. J.*, 1984, **34**, 35.
- [40] J. Dutkiewicz, *Przem. Chem.*, 1983, **62**, 665.
- [41] A. Krogulecki, J. Mosio-Mosiewski, *Przem. Chem.*, 1996, **75**, 451.
- [42] E. Bisanda, W. Ogola, J. Tesha, *Cement Concrete Comp.*, 2003, **25**, 593.
- [43] Z. Hehn, D. Nowak, *Przem. Chem.*, 1995, **74**, 97.
- [44] M. Gryta, J. Majchrzak, B. Kałędkowski, M. Szemień, *Przem. Chem.*, 1996, **75**, 12.
- [45] S. Rupiński, Z. K. Brzozowski, *Zastosowanie modyfikowanych skrobi do wychwytywania wolnego formaldehydu*, Materiały konferencyjne XLVI Zjazd PTCh i SITPCh, Lublin 2003, **3**, 967.
- [46] G. Deraedt, *Methods of Abating Residual Formaldehyde in Industrial Resins*, Pergamon Press 1988.
- [47] M. Pośniak, E. Kozieł, A. Jeżewska, *Bezp. Pracy*, 2000, **3**, 8.
- [48] A. Tinkelenberg, H.W.L.M. Vaessen, K.W. Suen, Patent U.S. US 4,362,827 (1982).
- [49] W. Wang, X. Zang, R. Lu, *Forest. Prod. J.*, 2004, **54**, 36.
- [50] Praca zbiorowa: *Charakterystyka technologiczna przemysłu włókienniczego w Unii Europejskiej*, Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2003.
- [51] S. Permar, D. Grosjean, *Environ. Int.*, 1991, **17**, 39.
- [52] K.P. Gadkaree, *Carbon*, 1998, **36**, 981.
- [53] M. Domingo-Garcia, I. Fernandez-Morales, F.J. Lopez-Garzon, C. Moreno-Castilla, M. Perez-Mendoza, *Langmuir*, 1999, **15**, 3226.
- [54] S. Tanada, N. Kawasaki, T. Nakamura, M. Araki, M. Isomura, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 1999, **214**, 106.
- [55] M. Hirata, N. Kawasaki, T. Nakamura, R. Bunei, S. Tanada, *Hyomen Kagaku*, 2003, **24**, 417; CA 140:19282.
- [56] K. Laszlo, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2005, **80**, 205.

- [57] V. Boonmuayvitaya, S. Sae-ung, W. Tanthapanichakoon, *Sep. Purif. Technol.*, 2005, **42**, 159.
- [58] H. Rong, Z. Ryu, J. Zheng, Y. Zhang, *Carbon*, 2002, **40**, 2291.
- [59] H. Rong, Z. Ryu, J. Zheng, Y. Zhang *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2003, **261**, 207.
- [60] O. H. Otsuka, T. Nakahira, Patent Jpn. Kokai Tokyo Koho, JP 2001293075 A2 23; CA 135:186136.
- [61] M. Mori, N. Aibe, M. Yamanaka, Patent Jpn. Kokai Tokyo Koho, JP 2001000524 A2; CA 134:90358.
- [62] J. Zheng, H. Rong, Z. Liu, P. Liu, Y. Cao, Patent Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shoumingshu CN 1386578 A 25; CA 140:272950.
- [63] T. Kawaji, O. Hori, K. Mitani, K. Obayashi, R. Aoyama, N. Wagatsuma, M. Mori, T. Mukaeda, A. Kato, H. Kuwata, Patent Jpn. Kokai Tokyo Koho, JP 11165065 A2; CA 131:48558.
- [64] K. Kamiya, Y. Abe, Patent Jpn. Kokai Tokyo Koho, JP 2001218824; CA135:156987.
- [65] H.D. Gesser, *Environ. Int.*, 1984, **10**, 305.
- [66] H.D. Gesser, S. Fu, *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**, 495.
- [67] T. Suzuki, *R&D Review of Toyota CRLD*, 2001, **36**, 4.
- [68] K. Fukumoto, *R&D Review of Toyota CRLD*, 2002, **37**, 2.
- [69] S. Inoue, H. Itahara, Patent Jpn. Kokai Tokyo Koho, JP 11033093; CA 130: 172254.
- [70] Y. Aso, S. Inoue, M. Owaki, Patent Jpn. Kokai Tokyo Koho, JP 2003213936 A2; CA 139:135119.
- [71] T. Mouri, K. Fukumoto, Patent Jpn. Kokai Tokyo Koho, JP2002079084 A2; CA 136:236164.
- [72] H. Nakayama, A. Hayashi, T. Eguchi, N. Nakamara, M. Tshako, *Solid State Sci.*, 2002, **4**, 1067.
- [73] A. Hayashi, Y. Fujimoto, Y. Ogawa, H. Nakayama, M. Tshako, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2005, **283**, 57.
- [74] A. Takagaki, K. Fukai, F. Nanjo, Y. Hara, M. Watanabe, S. Sakuragawa, *Makuzai Gakkaishi*, 2000, **46**, 231; CA 134:119831.
- [75] R. Nishida, Y. Yamamoto, Patent Jpn. Kokai Tokyo Koho, JP 10156179 A2; CA 129:122986.
- [76] Y. Ishii, K. Murata, N. Yagishita, Patent Jpn. Kokai Tokyo Koho, JP 10109385 A2; CA 128: 295666.
- [77] K. Murata, S. Toriumi, Y. Takahashi, Patent Jpn. Kokai Tokyo Koho, JP 10100334 A2; CA 128: 283675.
- [78] B. W. Gamson, R.L. Kuehner, Patent U.S. US 3,049,399.
- [79] Y. Sekine, A. Nishimura, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 2001.
- [80] L.C. Dorman, V.A. Stenger, Patent U.S. US 4,517,111.
- [81] W.G. England, Patent PCT Int. Appl. WO 2004/047950 A1.
- [82] Y. Sekine, *Atmos. Environ.*, 2002, **36**, 5543.
- [83] A. Tateoka, Y. Sekine, T. Tsuda, T. Ohashi, *Mater. Sci. Forum*, 2005, 480/481, 117.
- [84] S. Imamura, Y. Uematsu, K. Utani, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, **30**, 18.
- [85] S. Imamura, D. Uchihori, K. Utani, *Catal. Lett.*, 1994, **24**, 377.
- [86] M. Okumura, A. Ueda, T. Akita, T. Tsubota, M. Haruta, Patent Jpn. Kokai Tokyo Koho, JP2004074069; CA 140:222281.
- [87] V.V. Bochkarev, L.I. Feshchenko, *Purification of the ventilating emissions from the formaldehyde*, Materiały konferencyjne KORUS'99, Russ.-Korean Int. Symp. Sci. Technol., 1999, **2**, 448; CA 133:313015.
- [88] T. Noguchi, A. Fujishima, P. Sawunyama, K. Hashimoto, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**, 3831.
- [89] J. Yang, D. Li, Z. Zhang, Q. Li, H. Wang, *J. Photoch. Photobio. A*, 2000, **137**, 197.
- [90] F. Shiraishi, S. Yamaguchi, Y. Ohbuchi, *Chem. Eng. Sci.*, 2003, **58**, 929.
- [91] H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, *Chemosphere*, 2003, **50**, 79.
- [92] B. Huang, S. Saka, *J. Wood. Sci.*, 2003, **49**, 79.
- [93] T. N. Obee, *Environ. Sci. Technol.*, 1996, **30**, 3578.
- [94] C.H. Ao, S.C. Lee, J.Z. Yu, J.H. Xu, *Appl. Catal. B-Environ.*, 2004, **54**, 41.
- [95] Polska Norma. *Oznaczanie zawartości formaldehydu w powietrzu na stanowisku pracy metodą kolorymetryczną z kwasem chromotropowym*. PN-76-Z-04045/04.

- [96] Polska Norma. *Oznaczanie zawartości formaldehydu w powietrzu atmosferycznym (emisja) metodą spektrofotometryczną z pararozaniliną*, PN-92-Z-04045/15.
- [97] Polska Norma. *Oznaczanie formaldehydu w powietrzu w pomieszczeniach przeznaczonych na stały pobyt ludzi metodą chromatografii gazowej z wzbogacaniem próbki*, PN-90-Z04045/10.
- [98] Materiały Amerykańskiego Narodowego Instytutu Bezpieczeństwa i Higieny Pracy (NIOSH), *Measurement Method 2541- Formaldehyde by GC*, <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/2541.pdf>
- [99] E. Kremer, M. Rompa, P. Sowiński, W. Wardencki, B. Zygmunt, *Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym: Oznaczanie wybranych zanieczyszczeń środowiska za pomocą techniki chromatografii gazowej po ich derywatywacji*, CEEAM Gdańsk 2003.
- [100] Materiały Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (US EPA), *Determination of Carbonyl Compounds by High Performance Liquid Chromatography (HPLC)*, www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/8315a.pdf
- [101] Q. Fan, P.K. Dasgupta, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 551.

Praca wpłynęła do Redakcji 2 grudnia 2005

MINERALIZACJA MATERIAŁU ROŚLINNEGO JAKO ETAP POPRZEDZAJĄCY OZNACZANIE SKŁADNIKÓW ŚLADOWYCH

MICROWAVE DIGESTION OF PLANT MATERIALS FOR THE TRACE ELEMENT DETERMINATION

Krystyna Srogi

*Institut Chemicznej Przeróbki Węgla,
ul. Zamkowa 1, 41-803 Zabrze*

Abstract

Wprowadzenie

1. Przygotowanie materiału roślinnego do analizy
 - 1.1. Zanieczyszczenia badanych próbek
 - 1.2. Rodzaje próbek materiału roślinnego
 - 1.3. Pobieranie próbek materiału roślinnego
 - 1.4. Przygotowanie materiału roślinnego do oznaczeń
2. Metody mineralizacji próbek roślinnych
 - 2.1. Mineralizacja na sucho (suche spopielenie) materiału roślinnego
 - 2.2.1. Mineralizacja na mokro w systemie otwartym
 - 2.2.2. Mineralizacja na mokro w systemie zamkniętym
 - 2.2. Mineralizacja na mokro materiału roślinnego
3. Kontrola jakości wyników analitycznych

Podsumowanie i wnioski

Piśmiennictwo cytowane



Dr Krystyna Srogi jest absolwentem Wydziału Analityki Medycznej Śląskiej Akademii Medycznej w Sosnowcu. W latach 1996–2002 studiowała chemię w ramach studiów doktoranckich na Wydziale Chemii Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Tematem rozprawy doktorskiej, zakończonej w 2002 z uzyskaniem tytułu doktora nauk chemicznych była absorpcyjna spektrometria atomowa i pulsowa polarografia różnicowa w analizie produktów i odpadów z przeróbki paliw stałych i w analizie mchów, z uwzględnieniem kontroli jakości uzyskiwanych wyników analitycznych z wykorzystaniem elementów Systemu

Kontroli i Zapewnienia Jakości.

Jest współautorem 8 publikacji, autorem 7 publikacji. Obecnie pracuje w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze.

ABSTRACT

This paper presents a review of microwave heating applications in plant materials. Decomposition of solid samples (plant material) is an important step in combined analytical methods. In most cases, when using highly sensitive measuring methods, such as flame atomic absorption spectrometry (FAAS), graphite furnace AAS, ICP-AES, ICP-MS, the sample is measured in an aqueous solution. Combined analytical methods are favoured for multi element analysis of botanical samples at very high speed. Sequential and simultaneous determinations of the elements can be made using the above analytical techniques.

A wide range of microwave digestion procedures for plant tissues has been used such as dry ashing, open vessel digestion, microwave dissolution and acid bomb digestion, etc. Although these procedures generally show both good accuracy and precision, some of them are rather time-consuming. Several factors should be considered while preparing samples for analyses. These may include the level of contamination, having homogenous samples, reproducibility and completeness of the digestion, suitability for the analysis technique, time needed for sample preparation and economic aspects, etc.

WPROWADZENIE

W analizach śladów z wykorzystaniem materiału roślinnego zawsze spotykamy się z problemem wyboru reprezentatywnej próbki [1]. Właściwe wykonanie działań na tym etapie analizy w dużym stopniu gwarantuje uzyskanie wiarygodnych wyników. Dlatego też, przy poborze próbek materiału roślinnego, należy zwrócić uwagę na ujednoczenie próbek pod względem gatunkowym, na zebranie odpowiedniej ilości materiału, porę i czas poboru, wykorzystanie tych samych części anatomicznych rośliny w toku całej analizy i wreszcie na zanieczyszczenie próbki [2, 3].

W analityce śladów mogą być zastosowane tylko takie techniki rozkładu, które spełniają następujące wymagania [2, 6]:

- proces rozkładu próbki przebiega ilościowo, składniki organiczne powinny ulec całkowitej mineralizacji, a nieorganiczne przejść w formy rozpuszczalne,
- operacja rozkładu charakteryzuje się prostą, dużą szybkością i niewielkimi kosztami,
- powinna istnieć możliwość automatyzacji procesu,
- nowa matryca, która powstała po procesie rozkładu, nie może stanowić przeszkody w przeprowadzeniu oznaczenia z wykorzystaniem wybranej metody lub techniki analitycznej.

Oczywiście wszystkie czynności związane z procesem rozkładu muszą być przeprowadzone z zachowaniem wymogów obowiązujących w analizie śladów. Zastosowanie właściwych technik przygotowania próbek ma, bowiem pierwszorzędne znaczenie i w sposób znaczący wpływa na jakość wyników analitycznych, które są źródłem informacji o badanym obiekcie materialnym. Jeśli na tym etapie zostaną popełnione błędy, to mogą one doprowadzić do takiego zniekształcenia wyników oznaczeń końcowych, że zamiast być źródłem informacji będą one przyczyną dezinformacji [3–5]. Należy w tym miejscu podkreślić, że nie wszystkie techniki analityczne wykorzystywane w pierwiastkowej analizie śladów wymagają takiego samego stopnia rozkładu próbki. Ze względu na ten czynnik, znane techniki analityczne można podzielić na trzy grupy [6, 7]:

- techniki nie wymagające uprzedniego rozkładu próbki (np. neutronowa analiza aktywacyjna – *Neutron Activation Analysis*, (NAA));
- techniki wymagające przynajmniej częściowego rozkładu próbki. Dokładność wyników, uzyskiwanych w przypadku zastosowania takich technik, nie pozostaje w ścisłym związku ze stopniem rozkładu próbki. Istnieje jednak zawsze ryzyko wystąpienia efektów matrycowych związanych z materią organiczną pozostałą w próbce. Jako przykłady tej grupy technik można wymienić elektrochemiczną spektrometrię absorpcji atomowej (FAGAS), płomieniową spektrometrię absorpcji atomowej (FAAS), czy spektrometrię emisji atomowej ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie (ICP-AES);
- techniki wymagające całkowitej mineralizacji próbki. Należą do nich np. techniki elektrochemiczne – anodowa i katodowa woltamperometria inwersyjna –

Anodic Stripping Voltamperometry (ASV), *Cathodic Stripping Voltamperometry* (CSV) oraz potencjometria z zastosowaniem elektrod jonoselektywnych, czy spektroskopowe (zwłaszcza, jeśli w procesie przygotowania próbki do oznaczenia wykorzystuje się ekstrakcję, strącanie czy wymianę jonową).

Ponieważ większość stosowanych dziś w laboratoriach metod rozkładu (mineralizacji) próbek materiału roślinnego jest znana i stosowana od dawna, autorka ograniczyła się do podania podstawowych informacji o dwóch grupach technik rozkładu – „na sucho” i „na mokro”.

Niniejsza praca poświęcona jest omówieniu podstawowych problemów związanych z przygotowaniem próbek materiału roślinnego do badań, z uwzględnieniem wpływu etapu mineralizacji na końcowy wynik analityczny. W pracy skupiono się na omówieniu próbek mchów, jako reprezentanta materiału roślinnego, z uwagi na ich budowę oraz właściwości.

Zaznaczyć należy, że w pracy zastaną omówione głównie metody przeprowadzania próbek do roztworu w celu analizy całkowitej zawartości analitu. Ma to znaczenie w określeniu całkowitej zawartości określonego pierwiastka w próbce, metod tych nie można stosować w przypadku analizy specjacyjnej. Tak, więc przygotowanie próbek do analizy w warunkach, które nie spowodują zmian w specjacji badanego pierwiastka jest odrębnym zagadnieniem i nie jest przedmiotem rozważań w niniejszej pracy.

1. PRZYGOTOWANIE MATERIAŁU ROŚLINNEGO DO ANALIZY

1.1. ZANIECZYSZCZENIA BADANYCH PRÓBEK

Droga prowadząca od pobrania próbki do uzyskania wyniku jest długa i obejmuje kilka etapów: pobieranie próbki i jej zabezpieczenie, dostarczenie do laboratorium, przygotowanie mechaniczne, przygotowanie chemiczne, analizę instrumentalną (pomiar) oraz opracowanie wyników pomiaru [8, 9]. Analityk zwykle nie ma wpływu na sposób pobrania i dostarczania próbki do laboratorium. Jednak błędy popełniane na tym etapie są nie do odrobienia. W opinii wielu specjalistów wieloetapowość procedury postępowania z materiałem roślinnym obciążona jest ryzykiem występowania błędów systematycznych, które mogą być popełniane przez personel laboratorium analitycznego [10–12]. Głównymi źródłami błędów systematycznych są zanieczyszczenia i straty pierwiastków, np.: Hg, As, Se, Cd, Zn i związków, np.: tlenków (As, S, Se, Te, Re, Zn, Cd, Hg), halogenków, wodorków (S, P, As, Sb, Bi, Se, Te), ze względu na ich lotność (temp. 20–1000°C).

1.2. RODZAJE PRÓBEK MATERIAŁU ROŚLINNEGO

Do badań roślin pobiera się głównie materiał z nadziemnych części, czyli: liście [13–19], igliwie [20], łodyga, gałązki, kwiaty [14, 17], owoce [14, 17], nasiona, ziarno [18] i korę [19]. Pobieranie zaś podziemnych części dotyczy głównie bulw, korzeni spichrzowych [20, 21] oraz korzeni właściwych, które mają formę palową lub wiązkową [3]. Poza tym pobiera się często do badań biomonitoringowych [10] rośliny niższe, a zwłaszcza mchy [19, 22–25], porosty [19, 26, 27] oraz różne rośliny wodne [28].

1.3. POBIERANIE PRÓBEK MATERIAŁU ROŚLINNEGO

Oznaczanie śladowych analitów nieorganicznych w próbkach materiału roślinnego zależy od wielu czynników. Spośród najważniejszych należy wymienić:

1. gatunek rośliny i jej część anatomiczna [1, 22]

Próbki roślin powinny być pobierane z tej samej tkanki i tego samego miejsca rośliny (np. źdźbła zbóż), na tej samej wysokości nad ziemią oraz z roślin tego samego gatunku i w tym samym stadium rozwojowym, aby uniknąć ewentualnego wpływu zmienności osobniczej, jaką obserwuje się wśród populacji jednego gatunku, czy nawet odmiany roślin [10]. W praktyce nie zawsze jest to możliwe, ale zawsze powinno się dążyć do uzyskania takiej sytuacji, gdyż eliminuje to liczne czynniki komplikujące interpretację otrzymanych wyników analizy. Jak podaje literatura [22] przy porównywaniu stężeń metali ciężkich w różnych gatunkach mchów można wnioskować o stopniu zanieczyszczeń obszarów, na których one występują, w pewnym tylko przybliżeniu, wiadomo bowiem, że istnieją często znaczne różnice w nagromadzeniu metali ciężkich przez rozmaite gatunki mchów.

Z danych zgromadzonych przez badaczy [28] wynika, że dystrybucja pierwiastków w materiale roślinnym zależy od części anatomicznej rośliny, np. mchów. I tak Grodzińska i wsp. [29, 30], Stryjewska i wsp. [31], i inni [22, 32, 33] prowadzili badania z wykorzystaniem zarówno części zielonej jak i brązowej mchu, zaś autorzy prac [1] tylko części zielonej. Srogi [22] stwierdziła wzrost zawartości metali wraz z wiekiem pobranych do analizy mchów, akumulacja w brązowych, starszych częściach osobnika była cztery razy większa niż w częściach zielonych, młodych roślin.

2. pora roku – w opinii wielu badaczy [1, 11, 22] obserwuje się spadek zawartości metali ciężkich w okresie intensywnego wzrostu, najbardziej odpowiednią porą roku zbierania próbek materiału roślinnego, np. mchów jest wczesne lato [11].

3. miejsce poboru próbek – przy pobieraniu próbki określonego gatunku roślin z wybranego punktu pomiarowego zbiera się kilka do kilkunastu roślin z małej, określonej powierzchni. W zależności od szaty roślinnej, powierzchnia ta może wynosić od 1 do 5 cm² [3]. Miejsce poboru materiału roślinnego winno być adekwatne do celu analizy, np. chcąc uzyskać informacje o zanieczyszczeniu powietrza

atmosferycznego na terenie przylegającym do autostrady nie należy pobierać próbek tuż przy niej, lecz w odległości przynajmniej 50 m od jej krawędzi; autorzy prac [1, 47, 51] zalecają pobieranie próbek mchów w odległości 300 m od głównych szlaków komunikacyjnych, a 100 m od gospodarstw domowych, mniejszych dróg i innych lokalnych źródeł zanieczyszczeń.

4. warunki klimatyczne (np. wielkość opadów atmosferycznych) lokalizacji pobranych do analizy roślin.

1.4. PRZYGOTOWANIE MATERIAŁU ROŚLINNEGO DO OZNACZEŃ

Pomimo zachowania wszystkich wymaganych warunków ostrożności, materiał roślinny pobrany w terenie jest zanieczyszczony cząstkami gleby, piasku, kory oraz pyłem atmosferycznym. Cząstki pyłu zawierają pierwiastki, które występują w skorupie ziemskiej, np. Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, P [2, 22, 34].

Stopień zanieczyszczenia roślin jest silnie zróżnicowany zarówno w zależności od warunków siedliska, jak i od fizycznych właściwości powierzchni roślin, a zwłaszcza blaszek liściowych. W celu częściowego wyeliminowania takich zanieczyszczeń należy opłukać świeże rośliny w wodzie destylowanej [35–38]. W ten sposób usuwa się część zanieczyszczeń, luźno związanych z powierzchnią roślin. Ponieważ czynność tę najłatwiej wykonywać w warunkach laboratoryjnych, najlepiej jest dostarczać materiał roślinny zebrany w terenie możliwie szybko do laboratorium, zanim rośliny zwiędną. Opłukiwanie roślin można także wykonywać w terenie, pod warunkiem posiadania dostatecznej ilości wody destylowanej oraz możliwości suszenia [3].

Zebrane w terenie próbki świeżych roślin umieszcza się w torebkach papierowych (koniecznie) i możliwie szybko przewozi do laboratorium analitycznego bądź poddaje się zamrażaniu. Natychmiast po przywiezieniu, rośliny opłukuje się w wodzie destylowanej [22], w przypadku silnego zanieczyszczenia kilkakrotnie usuwa mechaniczne zanieczyszczenia oraz suche lub zbutwiałe części roślin. Poza płukaniem w wodzie destylowanej, zaleca się również użycie rozpuszczalników organicznych np. chloroformu, etanolu, roztworów związków kompleksowych, np. 0,1M EDTA (kwas etylenodiaminoczeroctowy), rozcieńczonych roztworów kwasu solnego często połączonym z roztworem EDTA czy roztworów firmowych.

Oceny na temat zabiegu oczyszczania materiału roślinnego bywają jednak sprzeczne. W pracach [39, 40] autorzy podkreślają, iż etap oczyszczania nie jest konieczny, a w niektórych przypadkach może nawet wpływać niekorzystnie na wiarygodność wyników oznaczenia. Dotyczy to głównie roślin nie posiadających kutikuli, czyli zewnętrznej warstwy naskórka, np. mchów. •ródłem błędu może być mycie próbek przed poddaniem ich analizie, bowiem ze względu na specyficzną budowę rośliny istnieje możliwość wypłukania pierwiastków w niej zawartych, a będących przedmiotem analizy.

Obecnie badania prowadzone są:

1. z włączeniem etapu mycia [37, 38, 41–45],
2. bez mycia materiału roślinnego [46–48], bądź materiał badany dzieli się na dwie frakcje, umytą i nie umytą [22, 31, 49].

Umyty bądź nie umyty materiał należy suszyć do stałej masy, początkowo na powietrzu [33] lub też od razu w suszarkach z nawiewem ciepłego powietrza, stosując różne temperatury, np. 40°C [53, 54, 59], 60°C [35, 38], czy 85°C [29, 55–57]. Przykładowo Rasmussen i wsp. [58] wykazali, że najlepszy efekt suszenia uzyskali susząc próbki materiału roślinnego najpierw na powietrzu w okresie od 3 do 5 dni, później dodatkowo w suszarce w temperaturze 40°C [43] od 3 do 4 dni. Podobny wariant suszenia badanego materiału – na etapie przygotowania próbki do analizy zastosowała również Grodzińska [1]. Odmienne sposoby przygotowania próbek materiału roślinnego do analizy opisał Ward i wsp. [35]. Najpierw materiał roślinny suszono w suszarce w temperaturze 60°C przez 3 dni, następnie myto przez 20 minut w wodzie pod wysokim ciśnieniem i ponownie suszono w temperaturze 60°C przez 12 h.

Warto w tym miejscu podkreślić, iż w przypadku grubych części roślin, (np. owoce, bulwy), należy je przed suszeniem pociąć na plasterki.

Najczęściej analizuje się wysuszony materiał roślinny, a wynik podawany jest w przeliczeniu na suchą masę próbki, którą po wyjęciu z suszarki pozostawia się w laboratoriach na okres jednej doby, w celu wyrównania wilgotności. [22, 59, 61]. Dla określonych celów, np. badanie żywności pochodzenia roślinnego [3] analizuje się świeży materiał roślinny. W takim przypadku konieczne jest oznaczanie zawartości wody (lub suchej masy) w próbkach. Zawartość wody w materiale roślinnym jest silnie zróżnicowana, zarówno w zależności od roślin i ich części, jak i od stadium rozwojowego. Również czas, jaki mija od pobrania do analizowania świeżej rośliny, wpływa na zawartość wody w badanym materiale. Dla potrzeb okresowych programów badawczych podaje się także skład popiołu roślin. Przy takich pomiarach należy koniecznie podać procentową zawartość wody i popiołu [61].

Wysuszony materiał rozdrabnia się za pomocą młynków [54, 60]. Do wszystkich czynności przy pobieraniu i przygotowywaniu materiału roślinnego należy użyć narzędzi (np. nożyc) wykonanych ze stali nierdzewnej lub tworzyw sztucznych [61].

Warto również w tym miejscu nadmienić, iż zamieszczone powyżej uwagi, dotyczące poboru i analizy próbek pochodzenia roślinnego, można znaleźć również w pracach innych autorów, a dotyczące tego tematu [3, 39, 61–63].

2. METODY MINERALIZACJI PRÓBEK ROŚLINNYCH

Podczas rozkładu (mineralizacji) próbek roślinnych najważniejszym problemem jest całkowite utlenienie części organicznej, przy możliwie najmniejszych stratach oraz najmniejszym zanieczyszczeniu materiału analizowanego [30, 64, 65]. Próbki materiału roślinnego należy zaliczyć do próbek środowiskowych o szczegól-

nie skomplikowanym i zmiennym składzie matrycy: Si (0,02%–5%), Ca (1%–3%), K (1%–6%), P, Mg i Na (0,1%–1%). Stąd też szczególnie dużo uwagi należy poświęcić zagadnieniom mineralizacji do etapu oznaczeń końcowych. Ogólnie stosuje się dwie różne metody mineralizacji: na mokro lub na sucho [61]. Obecnie w analizie materiału roślinnego większą rolę odgrywają techniki rozkładu próbek na mokro, pod wpływem tlenu uwalnianego z kwasów w podwyższonej temperaturze. Jako główne czynniki [66–68] utleniające stosowane są kwasy utleniające i ich mieszaniny z dodatkiem np. HCOOH , NaNO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

2.1. MINERALIZACJA NA SUCHO (SUCHE SPOPIELANIE) MATERIAŁU ROŚLINNEGO

Jest to najstarsza i najprostsza (bez użycia reagentów) metoda polegająca na zwęglaniu (spopieleniu) materiału roślinnego (np. mchy, liście drzew owocowych, liście herbaty, liście tytoniu, liście cytrusa, igliwie, zboże i surowce zielarskie) w piecu muflowym stosując zakres temperaturowy:

1. 400–600°C [3, 61]
2. 500–600°C (2 h) [56],
3. 500–800°C (30 min) [98] oraz temp. 456°C przez 2 h [90] i 4 h [55] lub 450°C przez 4 h [89] i 24 h [100–103, 106].

Do pozostałości po mineralizacji dodawano: HCl (1:1) [55, 98], $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ [33], $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HF}$ [56], $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ [89], $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ [90], HNO_3 [95, 96, 100–103, 106] i ogrzewano na łaźni wodnej aż do rozpuszczenia pozostałości mineralnej.

2.2. MINERALIZACJA NA MOKRO MATERIAŁU ROŚLINNEGO

Rozkład na mokro może być prowadzony zarówno w układzie otwartym, jak i zamkniętym. Rozkład w układzie zamkniętym jest szczególnie polecany w analizie śladowej. W ten sposób można uniknąć strat analitów oraz zapobiec wtórnym zanieczyszczeniom próbki, a także przeprowadzić rozkład w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu, co ma niebagatelne znaczenie dla skrócenia czasu przebiegu procesu. Należy zaznaczyć, że temperatury stosowane w trakcie rozkładu na mokro są znacznie niższe niż przy rozkładzie na sucho. W związku z tym straty związane z odparowaniem lotnych składników są mniejsze. Jednak, w przypadku rozkładu na mokro dość często nie zachodzi całkowite rozpuszczenie próbki. W czasie rozkładu na mokro może wystąpić jeszcze jedno niepożądane zjawisko, a mianowicie współstrącanie analitów z osadem tworzącym się w mieszaninie utleniającej, używanej do rozkładu (np. współstrącanie PbSO_4 na osadzie CaSO_4 w trakcie rozkładu próbki) [2, 61, 66].

Tabela 1. Metody i warunki mineralizacji materiału roślinnego

Warunki mineralizacji	Roztwory reagentów	Analizowany materiał	Literatura
płyta grzejna: 130°C, 85°C, 150°C (2,5 h)	HNO ₃ (65% v/v) + HClO ₄ (70% v/v)	mchy	[29, 40]
pod ciśnieniem w temp. 150°C przez 2,5 h	HNO ₃ (65% v/v)	mchy	[32]
płyta grzejna: 140°C (4 h) – nac. teflonowe płyta grzejna: 65°C	HNO ₃ (7,2 M) HNO ₃ (3,6 M)	mchy	[38]
24 h (70°C) pod ciśnieniem	HNO ₃ (69,4% v/v)	mchy	[43]
płyta grzejna*	HNO ₃ (65 % v/v) + HClO ₄ (70% v/v), HF (40% v/v)	mchy, kora buka, CRM: igliwie, liście tytoniu	[56]
płyta grzejna: 95°C; 0,5 h: (1) nac. kwarcowe, (2) nac. teflonowe	(1) HNO ₃ (65% v/v) + HCl (32% v/v) (2) HCl (32% v/v) + HNO ₃ (65% v/v), HF (40% v/v)	mchy, kora buka, CRM: igliwie, liście tytoniu	[57]
HNO ₃ na płycie grzejnej, 130°C (około 10 min) HCl na płycie grzejnej, 130°C (około 15 min)	HNO ₃ (65% v/v) + HCl (32% v/v)+HClO ₄ (70% v/v)	torf	[74]
I etap: HNO ₃ przy temp. 150°C (33 h) II etap: HClO ₄ przy 150°C (2 h)	HNO ₃ (65% v/v) + HClO ₄ (70% v/v)	zboże	[90]
pod ciśn.: w temp. 70°C przez 24 h	HNO ₃ (65% v/v)	mchy	[91]
pod ciśn.: w temp. 140°C (4 h) i 65°C (18 h)	HNO ₃ (róż. stęż.)	mchy	[92]
pod ciśnieniem (około 10 bar)	HNO ₃ (65% v/v)	mchy	[93, 94]
łaźnia piaskowa 100°C (3 h) + 20 min	HNO ₃ (65% v/v) + HClO ₄ (70% v/v) HNO ₃ (65% v/v) + HCl (32% v/v), HNO ₃ (65% v/v) + H ₂ O ₂ (30% v/v)	CRM: igliwie, liście koniczyny, topoli	[99]
łaźnia piaskowa 100°C (3 h)	HNO ₃ (65% v/v) + HClO ₄ (70% v/v) HNO ₃ (65% v/v)+ H ₂ O ₂ (30% v/v) HNO ₃ (65% v/v) + HCl (32% v/v)	CRM; igliwie, liści drze owocowych	[104]
płyta grzejna: 115°C (3 dni)	HNO ₃ (65% v/v)	liście drzew owocowych mchy, CRM: igliwie, liście brzoskwini	[108]
płyta grzejna: 290°C	HNO ₃ (65% v/v) + H ₂ SO ₄ (96% v/v)	liście drzew owocowych mchy, CRM: igliwie, liście brzoskwini	[134]
płyta grzejna: (1) 120°C (4 h) , 140°C (2) 90°C (45 min), 140°C (3) 120°C (1 h), 175°C, 225°C (4) 130°C (1 h)	HNO ₃ (65% v/v) HNO ₃ (65% v/v) HNO ₃ (65% v/v) + HClO ₄ (70% v/v) HNO ₃ (65% v/v) + H ₂ O ₂ (30% v/v)	trzcina	[145]
płyta grzejna: 120°C (4 h), 140°C	HNO ₃ (65% v/v)	trzcina	[146, 147]
płyta grzejna: 130°C (1 h)	HNO ₃ (65% v/v) + H ₂ O ₂ (30% v/v)	trzcina	[148, 149]

* nie podano warunków: czasu i temperatury

Tabela 2. Warunki mineralizacji mikrofalowej materiału roślinnego

Program mineralizacji								Roztwory reagentów	Analizowany materiał	Lit.
moc [%] ^a : 90–95, 35; czas [min]: 23:00, 3:00								HNO ₃ (65% v/v), HNO ₃ (65% v/v) + HF (40% v/v), HF (40% v/v) + H ₃ PO ₃	mchy, kora	[58]
<u>Program I</u> (system otwarty)								HNO ₃ (65% v/v) + H ₂ O ₂ (30% v/v)	surowce zielarskie	[67]
krok	1	2	3	4	5	6	7			
moc [%] ^a	65	50	0	60	50	45	0			
czas [min]	1:00	10:00	2:00	2:00	10:00	8:00	5:00			
krok	1	2		3				HNO ₃ (65% v/v) + H ₂ O ₂ (30% v/v)	mchy, siano, próchnica	[69]
moc [%] ^a	30	100		100						
ciś. [psi]	20	100		170						
czas [min]	5:00	2:00		8:00						
max. moc [W]: 650, czas [min]: 30:00, temp.: 800°C								HNO ₃ (65% v/v)	liście karczocha	[70]
krok	1	2		3				HNO ₃ (65% v/v) + HCl (32% v/v)	liście tytoniu, igły sosny	[71]
moc [%] ^a	50	100		80						
czas [min]	10:00	5:00		10:00						
krok	1	2		3		4		HNO ₃ (65% v/v), H ₂ O ₂ , HF (40% v/v)	SRM liście cytrusa i igły sosny	[72]
moc [%]	25; 25	50; 50 0;		0		20				
[W]	300; 300	600; 600		0; 0		300				
czas [min]	5:00; 5:00	2:00; 2:00		2:00; 2:00		3:00				
moc [W]: 665; czas [s]: 30								HNO ₃ (65% v/v), HF (40% v/v) + HNO ₃ (65% v/v)	CRM liście tytoniu, kora buka, sałata	[73]

Tabela 2. Ciąg dalszy

Program mineralizacji					Roztwory reagentów	Analizowany materiał	Lit.
moc [%] ^a	30	30			HClO ₄ (70% v/v), HF (40% v/v)	torf	[74]
czas [min]	45:00	30:00					
max. temp. 250°C, ciś. 13,8 bar					HClO ₄ (70% v/v), H ₂ O ₂ (30% v/v), HCl (32% v/v), H ₂ SO ₄ (96% v/v), HNO ₃ (65% v/v) HNO ₃ + HClO ₄ (70% v/v) HNO ₃ + HClO ₄ (70% v/v)	mchy, CRM liście cytrusa i liście jabłoni, lucerna	[75]
I etap; moc [W]: 150, 300;							
II etap: j.w.							
krok	1	2	3	4			
czas [min]	2:00	3:00	4:00	5:00			
moc [W]	225	425	595	850			
moc [%] ^a	50	100	80		HNO ₃ (65% v/v) + HCl (32% v/v)	CRM liście pomidora, igły sosny	[76]
czas [min]	10:00	5:00	10:00				
I etap: moc [W]: 337; czas [min]: 20:00, (140°C–150°C), 10:00 min					HNO ₃ + HF (40% v/v)	CRM liście jabłoni, brzoskwini	[77]
II etap: moc [W]: 545; czas [min]: 20:00, (160°C), 10:00 min z naświetlaniem neutronowym							
krok	1	2	3		H ₂ O ₂ (30% v/v)	CRM liście cytrusa, pomidora	[78]
moc [W]	390	390	650				
czas [min]	3:00	3:00	3:00				
krok	1	2	3		HNO ₃ + HF (40% v/v)	mchy	[79]
moc [W]	250	400	500				
czas [min]	5:00	5:00	5:00				

Tabela 2. Ciąg dalszy

Program mineralizacji							Roztwory reagentów	Analizowany materiał	Lit.
<u>Program I</u> (system otwarty)							HNO ₃ (65% v/v) + HCl (32% v/v)		
krok	1	2	3						
moc [%]	50	0	85						
czas [min]	15:00	5:00	20:00						
<u>Program II</u>							HNO ₃ (65% v/v), HNO ₃ (65% v/v) + HCl (32% v/v)	BCR sałata morską, oliwka europejska	[80]
krok	1	2	3	4	5	6			
moc [W]	50	0	50	75	0	75			
czas [min]	5:00	5:00	5:00	5:00	5:00	5:00			
<u>Program III</u>							HNO ₃ (65% v/v), HNO ₃ (65% v/v) + HCl (32% v/v)		
krok	1	2	3						
moc [%]	50	0	75						
czas [min]	10:00	5:00	10:00						
krok	1	2	3	4	5	6	HNO ₃ (65% v/v)	surowce zielarskie	[81]
moc [W]	75	135	150	180	210	240			
czas [min]	1:00	1:00	2:00	2:00	2:00	10:00			
krok	1	2	3	4			HNO ₃ (65% v/v) + H ₂ O ₂ (30% v/v)	BCR igły świerka, liście drzewa oliwnego	[82]
moc [W]	225	425	595	850					
czas [min]	2:00	3:00	5:00	5:00					
krok	1	2	3	4			HNO ₃ (65% v/v) + H ₂ O ₂ (30% v/v) HNO ₃ + H ₂ O ₂ + HF (40% v/v) HNO ₃ + H ₂ O ₂ + HF + HClO ₄	torf, CRM: liście jabłoni, igliwo, liście brzoskwini	[83]
moc [W]	250	600	450	350					
czas [min]	5:00	6:00	4:00	4:00					

Tabela 2. Ciąg dalszy

Program mineralizacji							Roztwory reagentów	Analizowany materiał	Lit.	
krok	1	2	3	4	5	6	HNO ₃ (65% v/v) + H ₂ O ₂ (30% v/v)	CRM liście tytoniu, mchy	[84]	
moc [W]	400	0	250	550	650	0				
czas [min]	6:00	2:00	7:00	6:00	6:00	10:00				
krok	1	2	3	4	5	6	7	HNO ₃ (65% v/v)	CRM liście tytoniu, surowce zielarskie	[85]
moc [W]	350	0	400	0	450	650	0			
czas [min]	6:00	1:00	6:00	1:00	7:00	6:00	10:00			
<u>Program I</u>							HNO ₃ (65% v/v) + H ₂ O ₂ (30% v/v) HNO ₃ (I etap) H ₂ O ₂ (II etap)	CRM liście tytoniu, surowce zielarskie	[86]	
krok	1	2	3	4	5	6				7
moc [W]	200	0	120	0	80	0				60
czas [min]	1:00	2:00	4:00	1:00	8:00	1:00				2:00
<u>Program II</u>										
krok	1	2	3	4	5	6				7
moc [W]	220	0	80	60	80	10	0			
czas [min]	5:00	2:00	10:00	10:00	5:00	5:00	10:00			

Tabela 2. Ciąg dalszy

Program mineralizacji					Roztwory reagentów	Analizowany materiał	Lit.
<u>Program I</u>					HNO ₃ (65% v/v)	CRM <i>Uva lactuca</i>	[87]
krok	1	2	3				
moc [W]	200	850	0				
czas [min]	15:00	15:00	15:00				
<u>Program II</u>					HNO ₃ (65% v/v) + HClO ₄ (70% v/v)	CRM liście drzew owocowych, igły sosny	[88]
krok	1	2	3	4			
moc [W]	200	400	850	0			
czas [min]	10:00	10:00	30:00	20:00			
<u>Program I</u>					HNO ₃ (65% v/v) + HClO ₄ (70% v/v)	CRM liście drzew owocowych, igły sosny	[88]
krok	1	2					
moc [%] ^a	75	0					
czas [min]	15:00	0					
<u>Program II</u>					HNO ₃ (65% v/v) + HClO ₄ (70% v/v)	CRM liście drzew owocowych, igły sosny	[88]
krok	1	2					
moc [%] ^a	100	75					
czas [min]	15:00	5:00					
<u>Program III</u>					HNO ₃ (65% v/v) + HClO ₄ (70% v/v)	CRM liście drzew owocowych, igły sosny	[88]
krok	1	2					
moc [%] ^a	100	75					
czas [min]	25:00	5:00					

Tabela 2. Ciąg dalszy

Program mineralizacji						Roztwory reagentów	Analizowany materiał	Lit.
moc [W] 630, czas 45 min						HNO ₃ (65% v/v)	igłowie, CRM NIST 1575 igliwo	[139]
moc [W] 650, czas 4 min						HNO ₃ (65% v/v) + H ₂ O ₂ (30% v/v)	mchy, porosty	[140]
moc [W] 650, czas 4 min						HNO ₃ (65% v/v)	Porosty, CRM IAEA 336 porosty	[141]
krok	1	2	3	4		HNO ₃ (69,4% v/v) + HClO ₄ (70% v/v)	surowce zielarskie	[143]
moc [W]	0	120	0	400				
czas [s]	5	60	60	300				
moc [W] 300, czas 10 min						HNO ₃ (65% v/v)	trzcina	[145]
krok	1	2	3	4	5	HNO ₃ (2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 14,0 M) + H ₂ O ₂ (30% v/v)	liście mango i cytrusa, CRM	[151]
moc [W]	250	0	550	650	750			
czas [min]	2:00	2:00	4:00	4:00	5:00			

W Tabeli 1 podano warunki mineralizacji na mokro materiału roślinnego z wykorzystaniem mieszaniny utleniającej (rozkład w kwasach na gorąco) oraz promieniowania mikrofalowego (Tabela 2).

2.2.1. Mineralizacja na mokro w systemie otwartym

1. Rozpuszczanie w kwasach na gorąco [29, 32, 38, 40, 99, 104, 108]. Całkowity rozkład próbki można uzyskać w przypadku stosowania kwasu fluorowodorowego w mieszaninie z innymi utleniaczami, np. HNO_3 , czy H_2O_2 . W tym przypadku możliwe jest przeprowadzenie do roztworu wszystkich analitów, za wyjątkiem krzemu, który będzie się ulatniał z próbki w trakcie procesu odparowywania do sucha. Przykładowo Koh [109] mineralizował liście drzew owocowych (CRM 1571) z wykorzystaniem płyty grzejnej w środowisku $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$ w przypadku oznaczania cynku, zaś kadmu i ołowiu w $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$. Natomiast inni autorzy [110] za optymalne warunki mineralizacji liści cytrusa (National Institute of Standards and Technology, NIST 1572) i innych próbek roślinnych, uznali ogrzewanie na łaźni piaskowej (120°C , 30 min) w środowisku H_2O_2 (30% v/v) aż do całkowitego rozłożenia matrycy organicznej po dodaniu do układu reakcyjnego roztworu HClO_4 . Proces ten prowadzono przez około 12 h aż do odparowania do sucha. Następnie dodawano dodatkowo roztwór HNO_3 , rozpuszczano suchą pozostałość i ogrzewano na płycie grzejnej¹.

Szersze omówienie warunków mineralizacji materiału roślinnego w systemie otwartym przy użyciu kwasów utleniających i ich mieszanin przedstawiono w Tabeli 1.

2. Mineralizacja w mieszaninach utleniających wspomaganą ultradźwiękami [66]. W tym przypadku ultradźwięki są źródłem dodatkowej energii, przyspieszającej rozkład matrycy. Naczynie reakcyjne z próbką wraz z mieszaniną utleniającą jest umieszczane w łaźni ultradźwiękowej. W trakcie prowadzenia procesu rozkładu tą techniką zużywa się znacznie mniejszych ilości reagentów.

3. Mineralizacja próbek (ciekłych) za pomocą promieniowania UV (1,5–2 h) [90]. Technika ta jest również wykorzystywana w trakcie dodatkowej mineralizacji próbek, które były uprzednio poddawane rozkładowi na mokro z zastosowaniem mieszaniny utleniającej bądź promieniowania mikrofalowego. Jest to etap dodatkowy, niezwykle ważny w przypadku oznaczeń elektrochemicznych.

4. Wykorzystanie promieniowania mikrofalowego, o częstotliwości 2450 MHz [66], co powoduje wytworzenie ciepła wzmagającego reakcje chemiczne prowadzące do rozkładu próbki. Zlokalizowane, wewnętrzne ogrzewanie pojedynczych cząstek próbki najczęściej powoduje ich rozpad, zwiększając tym sposobem powierzchnię kontaktu z reagentami i szybkość rozkładu [66]. Rozpuszczanie mikro-

¹ Uwaga: operacje suszenia roztworów zawierających nadchlorany, wymagają szczególnych ostrożności.

falowe z zastosowaniem różnych kwasów, ich mieszanin i utleniaczy w otwartym systemach (zlewkach, kolba) pod ciśnieniem atmosferycznym [67] może być prowadzone w domowych lub zmodyfikowanych kuchniach (suszarkach) mikrofalowych, zastępując konwencjonalną suszarkę laboratoryjną [66].

W podsumowaniu dotyczącym omówienia mineralizacji materiału roślinnego na mokro w układzie otwartym należy podkreślić, że zaletą systemów otwartych jest możliwość ciągłego dodawania reagentów w trakcie rozpuszczania i stosowanie próbek o dużych masach. Wadą natomiast jest dłuższy czas mineralizacji w stosunku do układów zamkniętych.

Piszząc o metodach przeprowadzania próbek materiału roślinnego do roztworu nie sposób pominąć dokonania Abu Samary i wsp. [97] dotyczących zastosowania energii mikrofalowej do ogrzewania próbek biologicznych podczas ich mineralizacji w mieszaninie kwasów utleniających ($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$) w kolbach Erlenmeyera. Do badań weryfikujących dokładność metody zastosowano jako certyfikowany materiał odniesienia liść cytrusa (CRM 1571). Późniejsze prace dotyczące tego zagadnienia nawiązują do prac Abu Samary i wsp. wprowadzając modyfikacje wyżej wymienionej metody.

W pracy [125] zastosowano układ $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$. Rozkład próbek w podwyższonej temperaturze prowadzono za pomocą ciągłej metody przepływowej, wykorzystując mikrofalowe źródło ogrzewania (automatyzacja procesu rozkładu próbek – system otwarty). W kolejnym etapie próbki materiału roślinnego umieszczone w naczyniach teflonowych, ogrzewano przez 30 minut w środowisku HNO_3 w temperaturze 120°C do 130°C , następnie dodawano H_2O_2 . Po upływie 1 h wprowadzano HF (12 h, 155°C). Uzyskany materiał następnie rozpuszczano w HNO_3 i ogrzewano przez kolejne 5 minut. Uzyskano, dobrą zgodność wyników z wartościami podanymi w certyfikacie materiału doniesienia, za wyjątkiem zawartości arsenu, rtęci i selenu. Z kolei w pracy [126] wykazano, że zastosowanie układu $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ zapewnia warunki pełnej mineralizacji liści brzoskwini stosując ogrzewanie konwencjonalne (płyta grzejna, 310°C) [127]. Według autorów [126], w oznaczaniu As w materiale roślinnym nie jest konieczne stosowanie HF, gdyż nie obserwuje się wpływu matrycy (SiO_2). Natomiast w przypadku oznaczania Sb, z uwagi na możliwość występowania efektów matrycowych należy zastosować HF.

W pracy [75] Stryjewska i inni prowadzili badania nad określeniem optymalnych warunków mineralizacji mchu, stosując różne parametry (czas i moc) procesu i środowisko reagentów. Celem weryfikacji uzyskanych wyników wykorzystano certyfikowany materiał odniesienia (CRM), liście jabłoni i cytrusa oraz lucernę. Stosując mineralizację mikrofalową w systemie otwartym ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) uzyskali roztwory z osadem, co wskazywało na niepełną mineralizację. Zaproponowano, więc, jako dodatkowy etap, wprowadzenie do układu reakcyjnego H_2O_2 i zwiększenie mocy promieniowania mikrofalowego oraz wydłużenie trwania programu. Uzyskano w efekcie całkowicie zmineralizowane roztwory badanych próbek.

Natomiast Nieuwenhuize i Poley-Vos w pracy [80] przedstawili wyniki analizy metali, m.in. cynku, kadmu i ołowiu w tkankach roślinnych, stosując rozkład przy

użyciu promieniowania mikrofalowego w systemie otwartym. W badaniach wprowadzono pewną modyfikację programu I (warunki przedstawiono w Tabeli 2), zmniejszając moc promieniowania mikrofalowego użytego w ostatnim, trzecim etapie mineralizacji, przy zachowaniu tego samego czasu. Zastosowanie dodatkowo HCl znacznie poprawiło precyzję metody. Opydo [82] prowadziła badania nad zawartością metali ciężkich w igliwiu. Za najbardziej optymalny skład mieszaniny reagującej uznała $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, z liniowo wzrastającą mocą promieniowania mikrofalowego [22].

2.2.2. Mineralizacja na mokro w systemie zamkniętym

1. Mineralizacja ciśnieniowa z wykorzystaniem przewodnictwa cieplnego – prowadzona jest w zamkniętych naczyniach ciśnieniowych, w tzw. „bombach teflonowych” (autoklawy) [128, 129].

2. Mineralizacja ciśnieniowa z wykorzystaniem energii mikrofalowej.

Najczęściej, w celu mineralizacji próbek na mokro przy użyciu promieniowania mikrofalowego stosuje się układy następujących kwasów:

1. $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ [19, 35, 44, 46, 103–105, 126, 130, 131] – efektywny rozkład materiału, jednakże w przypadku mineralizacji próbek roślinnych czy biologicznych istnieje potencjalna możliwość wybuchu, brak start Pb,

2. HNO_3 [37, 38, 53, 100–103, 106, 107, 111–118, 134, 135],

3. $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ [34, 41, 49, 52, 67, 104, 106, 119, 120]

4. $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [43, 49],

5. $\text{HClO}_4 + \text{HF}$ [120, 122],

6. $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ [60] – możliwość strat As, Ge, Hg, Se na skutek lotności,

7. $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ [123, 125],

8. $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ [73, 125].

Wieteska i wsp. [56] zbadali efektywność przeprowadzenia do roztworu, m.in. ołowiu, kadmu i cynku z kory buka i mchów przy zastosowaniu mineralizacji na mokro i sucho oraz metody ekstrakcyjnego wydzielania analitów kwasami (Tabela 2). W kolejnej pracy [57] wyżej wymienieni autorzy opisali podobne badania, przy zastosowaniu tych samych warunków i wariantów mineralizacji materiału roślinnego. Badania swe autorzy poszerzyli o wykorzystanie kolejnego certyfikowanego materiału odniesienia, CTA-OTL-1 tytoniu orientального i zastosowanie w metodzie ekstrakcyjnej dodatkowo mieszaniny $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ oraz spalanie w piecu muflowym przez 2 h, w temperaturze 600°C (pozostałość rozpuszczano w mieszaninie stężonych: HCl + HNO_3 i $\text{HNO}_3 + \text{HF}$). Autorzy wykazali, że wyżej wymienione pierwiastki można ilościowo przeprowadzać do roztworu każdą z badanych metod. Natomiast Lippo i wsp. [65] stwierdzili, że użycie tylko HNO_3 do mineralizacji mchów i innych materiałów roślinnych (siano, próchnica) nie powoduje całkowitej mineralizacji [66], a w roztworach pozostaje osad. Warunki pełnej mineralizacji uzyskano stosując układ $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ [67]. W odróżnieniu od cytowanych wcześ-

niej prac Morale-Rubio i inni [70], przed przystąpieniem do mineralizacji (HNO_3) przy użyciu promieniowania mikrofalowego, zastosowali dodatkowy etap – spopielenie próbek mchów w płomieniu palnika Bunsena aż do zwęglenia (około 5 minut).

Opracowaniu optymalnych warunków mineralizacji próbek roślinnych dużo uwagi poświęciła Stryjewska i in. [31, 91, 133]. W badaniach zastosowano mineralizację mikrofalową w systemie zamkniętym ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) przy kilkuminutowym okresie grzania i niskiej mocy promieniowania mikrofalowego, wzrastającej w czasie trwania programu. Przeprowadzone próby stosowania różnej mocy promieniowania mikrofalowego i czasu mineralizacji oraz proporcje użytych kwasów nie wpłynęły na poprawę uzyskanych wyników, prawdopodobnie związane było to z niecałkowitą mineralizacją. Satisfakcjonujące wyniki przyniosło natomiast zastosowanie mieszaniny $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$. Wykorzystano również mineralizację mikrofalową w systemie zamkniętym, składającą się z dwóch etapów. W I etapie dodawano HNO_3 i kontynuowano program, następnie naczynia chłodzono i wprowadzano HClO_4 – II etap i ponownie mineralizowano. Uzyskano warunki pełnej mineralizacji, roztwory badanych próbek nadawały się do oznaczania metodą anodowej voltamperometrii inwersyjnej – ASV (*Anodic Stripping Voltammetry*) [22, 91]. W kolejnej pracy Stryjewska i in. [133] wykazali, że różnice w zawartościach metali (ołów, cynk) w różnych próbkach roślinnych (zboże), mineralizowanych trzema metodami mineralizacji: na sucho, mokro i przy użyciu promieniowania mikrofalowego, są statystycznie nieistotne. W przypadku oznaczania kadmu wykazano straty przy stosowaniu mineralizacji na sucho.

Greenberg i wsp. [77] przedstawili kilka wariantów mineralizacji liści jabłoni i brzoskwini, „kandydatów” na certyfikowane materiały odniesienia. Na podstawie przeprowadzonych badań autorzy zalecają, w celu minimalizacji strat oznaczanych analitów, naświetlanie promieniowaniem neutronowym, mikrofalowe rozpuszczanie: z naświetlaniem (system otwarty) i bez naświetlania promieniowaniem neutronowym (system zamknięty) stosując układ $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ oraz mikrofalowe rozpuszczanie w systemie otwartym z dodatkiem HClO_4 i LiBO_2 .

Filgueiras i wsp. [137] wykazali, że najlepsze warunki mineralizacji mikrofalowej liści herbaty, cynamonu i papryki, do oznaczania Mn, Mg i Zn, uzyskano stosując układ zamknięty w środowisku $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ [138]. Zamknięty układ do mineralizacji mikrofalowej stosowano również do oznaczania Co, Ni, La, Sm, Ce, Th i U w igliwie [139], Hg (T–Hg i M–Hg) w mchach i porostach [140] oraz Na, K, Ca, Mg, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Rb, Sr, Zr, Ag, Cd, In, Sb, Cs, Ba, Pb i Bi w porostach [141]. Z kolei Panichev i wsp. [142] zaproponowali zastosowanie $\text{HF} + \text{HCl} + \text{HNO}_3$ oraz HNO_3 [144] do mineralizacji materiału roślinnego w układzie zamkniętym z wykorzystaniem energii promieniowania mikrofalowego (maks. moc 400 W).

Du Laing i wsp. [145] wykazali, że spośród metod zaprezentowanych w Tabeli 1 i 2 przeprowadzania materiału roślinnego (trzcina) do roztworu, celem oznacze-

nia Cd, Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Cr i Ni, najbardziej efektywną, dającą wiarygodne i powtarzalne wyniki była mikrofalowa mineralizacja z zastosowaniem HNO_3 [150]. W przypadku oznaczania Cd, Cu, Pb, Zn, Fe i Mn w trzcinie alternatywną metodą było zastosowanie układów: HNO_3 oraz $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ z wykorzystaniem ogrzewania konwencjonalnego (Tabela 1). Natomiast procedura oparta na zastosowaniu mieszaniny $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ nie jest rekomendowana przez wspomnianych autorów do oznaczania Pb w trzcinach.

Araújo i wsp. [151] wykazali, że spośród różnych stężeń HNO_3 (Tabela 2) zastosowanego w układzie z H_2O_2 do mineralizacji mikrofalowej liści mango i cytrusa 2M lub 14M [152] roztwór HNO_3 umożliwia warunki pełnego rozkładu materiału roślinnego do oznaczania Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P i Zn.

Natomiast Pöykiö i Perämäki [153] przebadali następujące kwasy i układy mieszanin: HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$, HF. Stwierdzili, że zastosowanie HF było przyczyną 1,5 zwiększenia wartości uzyskanych wyników oznaczania Fe w stosunku do wyników uzyskanych, gdy badane materiały mineralizowano w układzie $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$. W przypadku oznaczania Ti autorzy rekomendują użycie HF.

Na zakończenie niniejszego przeglądu dotyczącego zastosowania i efektywności mineralizacji mikrofalowej, jak również innych technik przeprowadzania do roztworu materiałów roślinnych należy wspomnieć o pracach innych autorów, a dotyczących literatury przedmiotu. Chodzi tu głównie o prace Kingston i Haswell [66], Matusiewicz [136], Kuss [154] oraz Ostrowskiej i wsp. [101] oraz innych [155–159].

3. KONTROLA JAKOŚCI WYNIKÓW ANALITYCZNYCH

Niezwykle ważnym zagadnieniem w procesie sprawdzania poprawności całego toku postępowania analitycznego w trakcie badań próbek materiału roślinnego jest kontrola jakości wyników analitycznych. System kontroli i zapewnienia jakości uzyskiwanych wyników *Quality Control/ Quality Assurance – QC/QA* obejmuje następujące elementy:

- śledzenie i ocena precyzji pomiarów, poprzez okresowe analizowanie próbek kontrolnych (test samples);
- ocena dokładności na drodze:
 - ⇒ analizy certyfikowanych materiałów odniesienia (*Certified Reference Materials – CRM*) i/lub wewnętrzne nadzorowanie jakości przy wykorzystaniu materiałów odniesienia (*Reference Materials – RM*) [5, 61]. Należy w tym miejscu zaznaczyć, iż CRM jest to materiał odniesienia z dołączonym certyfikatem, którego jedna lub więcej właściwości są poświadczane w wyniku zastosowania odpowiedniej procedury badawczej. Procedura ta zapewnia określenie dokładnego wzorca jednostki miary [160] *traceability* – nawiązywalność, spójność pomiarowa [160, 161]. W dziedzinie pomiarów wielkości fizycznych termin ten jest rozumiany jako zdolność powiązania pomiarów wykonywanych w laboratorium z narodowymi lub międzynarodowymi wzorcami za pomocą wzorców, np. certyfikowanych materia-

łów odniesienia. Idea spójności pomiarowej jest związana jest zawsze z problemem dokładności. CRM są potrzebne, aby wykazać dokładność oznaczeń procedur analitycznych.

Tabela 3. Lista producentów materiałów odniesienia

Nr	Wytwórca materiału odniesienia (skrót)	Kraj i siedziba organizacji	Adres strony internetowej
1	National Institute of Standards and Testing, dawniej – National Bureau of Standards (NBS)	Gaithersburg, USA	www.nist.gov
2	Instytut Chemii i Techniki Jądrowej (ICHTJ)	Warszawa, Polska	www.ichtj.waw.pl
3	Bureau of Communautaire de Reference (obecnie: Standards, Measurements and Testing Programme – Wspólnoty Europejskiej (BCR))	Brussels, Belgia	www.europa.eu.int
4	National Institute for Environmental Science, Ibaraki, (NIES)	Ibaraki, Japan	www.nies.go.jp
5	International Atomic energy Agency (IAEA)	Vienna, Austria	www.iaea.org
6	Korean Research Institute of Standards and Science	Taejon, South Korea	www.kriss.re.kr

W Tabeli 3 zestawiono nazwy organizacji zajmujących się wytwarzaniem materiałów odniesienia i certyfikowanych materiałów odniesienia. Warto w tym miejscu zaznaczyć, iż prowadzone są również badania nad wprowadzaniem nowych materiałów odniesienia przez Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie [162].

⇒ porównania uzyskanych wyników z wynikami otrzymanymi dla tej samej próbki przy zastosowaniu metody odniesienia - analityk może zastosować odpowiedni materiał odniesienia przygotowany we własnym zakresie np. poprzez dodanie wzorca do właściwej matrycy (*spiker samples*) lub do próbek materiału, w którym dany analyt będzie oznaczany,

⇒ wykonanie analiz próbek po dodaniu do nich wzorca oraz określenie odzysku dodatku do próbki [9],

⇒ udział w porównaniach międzylaboratoryjnych lub programach badania biegłości,

⇒ powtarzanie badania lub wzorcowanie przy wykorzystaniu tych samych lub innych metod analitycznych,

⇒ korelacji wyników dotyczących różnych właściwości badanego materiału.

- Stosowanie statystycznych kart kontrolnych (określanych również terminem karta Shewharta). Wykorzystuje się trzy rodzaje kart kontrolnych: karta kontrolna średniej dla próbek laboratoryjnych, karta kontrolna średniej wzorców kalibracyjnych, karta kontrolna dla próbek równoległych,

- stosowanie systemu audytu (kontroli całokształtu postępowania analitycznego) [5].

Szersze omówienie problematyki jakości wyników analitycznych w analizie materiału roślinnego (zarówno na obecność składników nieorganicznych, jak i analityków organicznych), zamieszczone jest w następujących pozycjach literaturowych [1–3, 5, 9–11, 22, 61, 66].

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przedstawiony w tym rozdziale materiał nie obejmuje wszystkich metod mineralizacji materiału roślinnego, a tym samym przeprowadzenia analitu do roztworu. Podano i scharakteryzowano najbardziej optymalne, i najczęściej stosowane w cytowanych publikacjach techniki procesów mineralizacji oraz rodzaje próbek rzeczywistych. Ze względu na złożoność materiału roślinnego i trudności rozłożenia matrycy organicznej czasami stosowana jest mineralizacja kombinowana, będąca połączeniem rozkładu próbek na sucho i mokro. Wydaje się, że najbardziej polecaną techniką jest system zamknięty, wykorzystujący mikrofalowe źródło ogrzewania, po dobraniu odpowiednich kwasów lub ich mieszanin i odpowiedniego programu mineralizacji (mocy ogrzewania i czasu).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] K. Grodzińska, *Ocena skażenia środowiska Polski metalami ciężkimi przy użyciu mchów jako biowskaźników*, PIOŚ, Warszawa 1997.
- [2] J. Namieśnik, J. Łukasiak, Z. Jamrógiewicz, *Pobieranie próbek środowiskowych do analizy*, PWN, Warszawa 1995.
- [3] J. Namieśnik, *Chem. Inż. Ekol.*, 2000, **7**, 805.
- [4] K. Jakimowicz-Hnatyszek, S. Rubel, *Przegl. Geolog.*, 1998, **46**, 903.
- [5] K. Srogi, M. Minkina, *Wiad. Chem.*, 2004, **58**, 983.
- [6] J. Namieśnik, Z. Jamrógiewicz, M. Pisarczyk, L. Torres, *Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy*, WNT, Warszawa 2000.
- [7] Praca zbiorowa, red. Z.B. Alfassi, *Determination of trace elements*, Weinheim-New York-Basel-Cambridge-Tokyo, VCH 1994.
- [8] S. Link, *Ziegelind. Int.*, 2002, **9**, 43.
- [9] J. Namieśnik, *Chem. Inż. Ekol.*, 2000, **7**, 551.
- [10] B.J. Alloway, D.C. Ayres, *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*, PWN, Warszawa 1999.
- [11] Praca zbiorowa, red. H.K. Dillon, Mat H. Ho, *Biological monitoring of exposure chemicals metals*, John Wiley Sons, New York 1991.
- [12] J. Namieśnik, *Chem. Inż. Ekol.*, 2002, **9**, 991
- [13] M. Wesołowski, P. Koniecznyński, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1996, **41**, 377.
- [14] Z. Endler, K. Markiewicz, J. Michalczyk, *Wiad. Zielar.*, 1986, **9**, 6.
- [15] B. Kołodziej, *Wiad. Zielar.*, 1992, **8**, 6.
- [16] E. Malzahn, *Arch. Ochrony Środ.*, 2002, **1**, 19.
- [17] K. Kuźniewski, B. Hojden, K. Radwan-Pytłewska, K. Szulkowska-Wojaczek, *Herba Polonica*, 1993, **39**, 131.

- [18] R. Jędrzejczak, *Studia nad występowaniem rtęci i selenu w żywności pochodzenia roślinnego z uwzględnieniem walidacji metod oznaczania*, Olsztyn 2000.
- [19] H. Lippo, J. Poikolainen, E. Kubin, *Water Air Soil Pollut.*, 1995, **85**, 2241.
- [20] H. Tokarz, K. Wierzychowska-Renke, T. Jelinowski, *Wiad. Zielar.*, 1991, **33**, 19.
- [21] W. Nowakowski, A. Kolczak, *Wiad. Zielar.*, 1988, **2**, 5.
- [22] K. Srogi, *Absorpcyjna spektrometria atomowa i pulsowa polarografia różnicowa w analizie produktów i odpadów z przeróbki paliw stałych i w analizie mchów*, praca doktorska, Pol. Śl. Gliwice 2002.
- [23] Ł. Rühling, G. Tyler, *Oikos*, 1970, **21**, 92.
- [24] E. Steinnes, *Sci Total Environ.*, 1995, **160/161**, 243.
- [25] J.L.E. Peck, B. McCune, *Biol. Conservat.*, 1998, **86**, 299.
- [26] M.E. Conti, G. Cecchetti, *Environ. Pollut.*, 2001, **144**, 471.
- [27] El.M. Wahab Abd, A. Nada, A.S. Haleem Abdel, E. Zohny, *Environ. Protect. Engin.*, 2000, **26**, 5.
- [28] K. Grodzińska, *Ochrona Przyrody*, 1980, **43**, 9.
- [29] K. Grodzińska, *Water, Air, Soil Pollut.*, 1978, **8**, 83.
- [30] K. Grodzińska, G. Szarek, Brodzik, Godzik, *Water, Air, Soil Pollut.*, 1990, **49**, 409.
- [31] E. Stryjewska, B. Krasnodębska, H. Biała, J. Teperek, S. Rubel, *Chem. Anal.*, 1994, **39**, 483.
- [32] U. Herpin, J. Berlekamp, B. Markert, B. Wolterbeek, K. Grodzińska, U. Siewers, H. Lieth, V. Weckert, *Sci. Total Environ.*, 1996, **187**, 185.
- [33] B. Godzik, *Ochrona Przyrody*, 1991, **49**, 87.
- [34] K. Srogi, *Bromatol. Chem. Toksykol.*, 2004, **37**, 291.
- [35] N.I. Ward, R.R. Brooks, E. Roberts, *Bryologist*, 1977, **80**, 304.
- [36] M. Saeki, K. Kunii, T. Seki, T. Suzuki, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1975, **14**, 726.
- [37] J.A. Fernández, A. Carballeira, *Environ. Pollut.*, 2000, **110**, 73.
- [38] E.P.R. Gonçalves, Rui A.R. Boaventura, C. Mouvet, *Sci Total Environ.*, 1992, **114**, 7.
- [39] B. Markert, *Sci. Total Environ.*, 1995, **176**, 45.
- [40] P. Little, M.H. Martin, *Environ. Pollut.*, 1974, **6**, 1.
- [41] C. Mouvet, E. Morhain, C. Sutter, N. Couturiens, *Water, Air, Soil Pollut.*, 1993, **66**, 333.
- [42] A. Sierbet, J. Bruns, G.J. Krauss, *Sci. Total Environ.*, 1996, **177**, 137.
- [43] J. Mersch, F. Guerold, P. Rousselle, J.-C. Pihan, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1993, **51**, 255.
- [44] F.A. Yule, O.L.L. Lloyd, *Water Air Soil Pollut.*, 1984, **21**, 261.
- [45] E. Królak, *Pol. J. Environ. Stud.*, 2003, **12**, 713.
- [46] F.A.Y. Gailey, O.L. Lloyd, *Environ. Health Perspectiv.*, 1986, **68**, 187.
- [47] J. Berlekamp, U. Herpin, M. Matthies, H. Lieth, B. Markert, V. Weckert, B. Wolterbeek, T. Verburg, H.-J. Zinner, U. Siewers, *Water, Air, Soil Pollut.*, 1998, **101**, 177.
- [48] L. Thöni, N. Schnyder, F. Krieg, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, **354**, 703.
- [49] P. Genoni, V. Parco, A. Santagostino, *Chemosphere*, 2000, **41**, 729.
- [50] I. Türkan, E. Henden, Ü. Celik, S. Kivicim, *Sci. Total Environ.*, 1995, **166**, 61.
- [51] G. Ellison, J. Newham, M.J. Pichin, I. Thompson, *Environ. Pollut.*, 1976, **11**, 167.
- [52] P.J. Say, P.C. Harding, B.A. Whitton, *Environ. Pollut.*, 1981, **2B**, 295.
- [53] A.A. Olajire, *Environ. Internat.*, 1998, **24**, 951.
- [54] B. Markert, U. Herpin, U. Siewers, J. Berlekamp, H. Lieth, *Sci. Total Environ.*, 1996, **182**, 159.
- [55] F. Dolinšek, J. Štupar, V. Vrščaj, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1991, **6**, 653.
- [56] E. Wieteska, A. Ziółek, A. Drzewińska, *Anal. Chim. Acta*, 1996, **330**, 251.
- [57] E. Wieteska, A. Ziółek, A. Drzewińska, *Chem. Anal.*, 1997 **42**, 837.
- [58] G. Rasmussen, S. Andersen, *Water, Air, Soil Pollut.*, 1999, **109**, 41.
- [59] Praca zbiorowa, red. Jerzy Fabiszewski, *Bioindykacja skażeń przemysłowych i rolniczych, materiały pokonferencyjne*, Pol. Wrocl., Warszawa 1983.

- [60] A.B. Mukherjee, P. Nuortera, *Sci. Total Environ.*, 1994, **151**, 191.
- [61] Praca zbiorowa, red. A. Kabata-Pendias, B. Szteke, *Problemy jakości analizy śladowej w badaniach środowiska przyrodniczego*, PIOŚ, Warszawa 1998.
- [62] B. Markert, V. Weckert, *Water, Air, Soil Pollut.*, 1989, **43**, 177.
- [63] G.T. Goodman, T.M. Roberts, *Nature*, 1971, **231**, 287.
- [64] M. Wesołowski, P. Koniecznyński, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1996, **41**, 377.
- [65] K. Kalinowski, E. Dittwald, *Chemik*, 1993, **12**, 320.
- [66] Praca zbiorowa, red. H.M. Kingston, S.J. Haswell, *Microwave-enhanced chemistry, Fundamentals, sample preparation and applications*, American Chemical Society, Washington DC 1997.
- [67] K. Srogi, *Bromatol. Chem. Toksykol.*, 2005, **38**, 183.
- [68] D. Bogdał, *Zastosowanie promieniowania mikrofalowego w reakcjach międzyfazowego w układach bezrozpuszczalnikowych*, Pol. Krak., Kraków 1999.
- [69] H. Lippo, A. Särkelä, *At. Spectrosc.*, 1995, **7/8**, 154.
- [70] A. Morales-Rubio, A. Salvador, M. de la Guardia, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1992, **342**, 452.
- [71] M. Bettinelli, U. Baroni, N. Pastorelli, *Anal. Chim. Acta*, 1989, **225**, 159.
- [72] B. Zunk, *Anal. Chim. Acta*, 1990, **236**, 337.
- [73] M.D. Mingorance, M.L. Perez-Vazquez, M. Lachica, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1993, **8**, 853.
- [74] C.S.E. Papp, L.B. Fischer, *Analyst*, 1987, **112**, 337.
- [75] E. Stryjewska, S. Rubel, A. Skowron, *Chem. Anal.*, 1994, **39**, 491.
- [76] U. Baroni, N. Pastorelli, *Anal. Chim. Acta*, 1989, **225**, 159.
- [77] R.R. Greenberg, H.M. Kingston, R.L. Watters Jr., K.W. Pratt, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1990, **338**, 394.
- [78] R. Chakraborty, A.K. Das, M.L. Cervera, M. de la Guardia, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1995, **10**, 353.
- [79] M.T.S.D. Vasconcelos, H.M.F. Tavares, *Sci. Total Environ.*, 1998, **212**, 11.
- [80] J. Nieuwenhuize, C.H. Poley-Vos, *Atom. Spectrosc.*, 1989, **10**, 148.
- [81] K. Sołtyk, Z. Fijałek, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 2000, **45**, 879.
- [82] J. Opydo, *Anal. Chem.*, 1997, **42**, 123.
- [83] D. Weiss, W. Shoty, H. Schäfer, U. Loyall, E. Grollmund, M. Gloor, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, **363**, 300.
- [84] I. Baranowska, K. Srogi, *Pol. J. Environ. Stud.*, 2000, **9**, 329.
- [85] I. Baranowska, K. Srogi, A. Włochowicz, K. Szczepanik, *Pol. J. Environ. Stud.*, 2002, **11**, 467.
- [86] K. Srogi, M. Piątkowska, *Sprawozdanie IChN, Gliwice 2003*, nr ewid. 4279.
- [87] S. Ringmann, K. Boch, W. Marquardt, M. Scuster, G. Schlemmer, P. Kainrath, *Anal. Chim. Acta*, 2002, **452**, 207.
- [88] M.A. Mateo, S. Sabaté, *Anal. Chim. Acta*, 1993, **279**, 273.
- [89] G.C.I. Arajo, M.H. Gonzalez, A.G. Ferreira, A.R.A. Nogueira, J.A. Nobrega, *Spectrochim. Acta*, 2002, **57 B**, 2121.
- [90] J.M. Ratcliffe, *Atmos. Environ.*, 1975, **9**, 623.
- [91] E. Stryjewska, S. Rubel, I. Szykarczuk, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, **354**, 128.
- [92] B. Claveri, E. Morhain, C. Mouvet, *Chemosphere*, 1984, **28**, 2001.
- [93] K. Grodzińska, G. Szarek-Łukaszewska, Brodzik. Godzik, *Sci. Total Environ.*, 1999, **229**, 41.
- [94] L. Folkesson, *Water, Air, Soil Pollut.*, 1979, **11**, 253.
- [95] A. Kostrzewski, M. Mazurek, A. Stach, *Zintegrowany monitoring środowiska przyrodniczego, zasady organizacji, system pomiarowy, wybrane metody badań*, PIOŚ, Warszawa 1995.
- [96] G.E. Batley, T.M. Florence, *Electroanal. Chem. Inter. Electrochem.*, 1974, **55**, 23.
- [97] A. Abu Samara, J. Morris, S.R. Kortyohann, *Anal. Chem.* 1975, **47**, 1475.

- [98] J. Kwapuliński, J. Mirosławski, D. Wiechuła, R. Rochel, J. Burczyk, B. Sowada, K. Iwanek, *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1996, **29**, 243.
- [99] I. Atsuya, H. Minami, Q. Zhang, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1993, **346**, 1054.
- [100] J. Mirosławski, D. Wiechuła, J. Kwapuliński, R. Rochel, K. Loska, J. Ciba, *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1995, **28**, 363.
- [101] A. Ostrowska, S. Gawliński, Z. Szczubiałka, *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin*, IOŚ, Warszawa 1991.
- [102] J. Kwapuliński, J. Mirosławski, D. Wiechuła, R. Rochel, J. Burczyk, B. Sowada, K. Iwanek, *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1996, **29**, 243.
- [103] J. Kwapuliński, J. Mirosławski, R. Rochel, D. Wiechuła, A. Kraśnicka, K. Iwanek, *Pol. Tyg. Lek.*, 1994, **39**, 548.
- [104] I. Karadjova, M. Karadjov, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1998, **360**, 246.
- [105] D.L. Heanes, *Anal. Lett.*, 1990, **23**, 675.
- [106] J. Błoniarczyk, S. Zaręba, M. Kostka, *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2003, **36**, 29.
- [107] P. Mader, V. Haber, J. Zelinka, *Analisis*, 1997, **25**, 175.
- [108] S.B. Adeloju, A.M. Bond, *Anal. Chem.*, 1985, **57**, 1387.
- [109] T.S. Koh, *Anal. Chem.*, 1980, **52**, 1978.
- [110] E. Vassileva, M. Hoenig, *Spectrochim. Acta*, 2001, **56 B**, 223.
- [111] K. Percy, *Water, Air, Soil Pollut.*, 1983, **19**, 341.
- [112] A.J. Cameron, G. Nickless, *Water, Air, Soil Pollut.*, 1977, **7**, 117.
- [113] M. Äyräs, H. Niskavaara, I. Bogatyrev, V. Chekushin, V. Pavlov, P. De Cartiat, Jo. H. Halleraker, T.E. Finne, G. Kaskulina, C. Reimann, *J. Geochem. Explor.*, 1997, **58**, 269.
- [114] J.H. Halleraker, C. Reimann, P. de Caritat, T.E. Finne, G. Kashulina, H. Niskaavaara, I. Bogatyrev, *Sci. Total Environ.*, 1998, **218**, 123.
- [115] D.R. Neuman, F.F. Munshower, *Anal. Chim. Acta*, 1981, **123**, 325.
- [116] H.B. Ross, *Water Air Soil Pollut.*, 1990, **50**, 63.
- [117] S. Loppi, I. Bonini, *Chemosphere*, 2000, **41**, 1333.
- [118] D. Ceburnis, Ł. Rühling, K. Kvietkus, *Environ. Monitor. Assess.*, 1997, **47**, 135.
- [119] M. Äyräs, V. Paulo, C. Reimann, *Water, Air, Soil Pollut.*, 1997, **98**, 361.
- [120] K. Sołtyk, Z. Fijałek, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 2000, **45**, 879.
- [121] R.A. Nadkarni, *Anal. Chem.*, 1984, **56**, 2233.
- [122] M. Hoenig, A.M. de Kersabicc, *Spectrochim.*, 1996, **51 B**, 1297.
- [123] N. Carrión, Z.A. de Benzo, E.J. Eljuri, F. Ippoliti, D. Flores, *J. Anal. At.*, 1987, **2**, 813.
- [124] N. Carrión, Z.A. de Benzo, B. Moreno, A. Fernández, E.J. Eljuri, D. Flores, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1988, **3**, 479.
- [125] I. Kubrakova, *Spectrochim. Acta Part B*, 1997, **52**, 1469.
- [126] M. Krachler, W. Shotyk, H. Emons, *Anal. Chim. Acta*, 2001, **432**, 303.
- [127] M. Krachler, M. Burow, H. Emons, *Analyst*, 1999, **124**, 777.
- [128] J. Frank, M. Krachler, W. Shotyk, *Anal. Chim. Acta*, 2005, **530**, 307.
- [129] A. Sapkota, M. Krachler, Ch. Scholz, A.K. Cheburkin, W. Shotyk, *Anal. Chim. Acta*, 2005, **540**, 247.
- [130] Ł. Rühling, G. Tyler, *Water Air Soil Pollut.*, 1973, **2**, 445.
- [131] M. Hoenig, H. Baeten, S. Vanhentenrijk, P. Quevauviller, *Anal. Chim. Acta*, 1998, **358**, 85.
- [132] J. Łukasiak, W. Dejneka, A. Zobel, K. Wierzchowska-Renke, *Chem. Inż. Ekol.*, 1996, **3**, 41.
- [133] E. Stryjewska, S. Rubel, A. Henrion, G. Henrion, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1987, **327**, 679.
- [134] D. Čeburnis, E. Steinnes, *Atmos. Environ.*, 2000, **34**, 4265.
- [135] H.D. Zechmeister, *Environ. Monitor. Assess.*, 1998, **52**, 441.
- [136] H. Matusiewicz, R.E. Sturgeon, *Prog. Analyt. Spectrosc.*, 1989, **12**, 21.

- [137] A.V. Filgueiras, J.L. Capelo, I. Lavilla, C. Bendicho, *Talanta*, 2000, **53**, 433.
- [138] I. Lavilla, A.V. Filgueiras, C. Bendicho, *J. Agric. Food Chem.* 1999, **47**, 5072.
- [139] J.H. Buchmann, J.E. de Souza Sarkis, C. Rodrigues, *Sci. Total Environ.*, 2000, **263**, 221.
- [140] M.V. Balarama Krishna, Manjusha Ranjit, D. Karunasagar, J. Arunachalam, *Talanta*, 2005, **67**, 70.
- [141] M.V. Balarama Krishna, J. Arunachalam, *Anal. Chim. Acta*, 2004, **522**, 179.
- [142] N. Panicheva, K. Mandiwanaa, M. Kataevab, S. Siebert, *Spectrochim. Acta Part B*, 2005, **60**, 699.
- [143] Al.M.O. Ajasab, M.O. Bellob, A.O. Ibrahim, I.A. Ogunwande, N.O. Olawore, *Food Chem.*, 2004, **85**, 67.
- [144] L. Windham, J. Weis, P. Weis, *Mar. Pollut. Bull.* 2001, **42**, 811.
- [145] G.Du Laing, F.M.G. Tack, M.G. Verloo, *Anal. Chim. Acta*, 2003, **497**, 191.
- [146] L.C. Batty, A.J.M. Baker, B.D. Wheeler, C.D. Curtis, *Ann. Bot.*, 2000, **86**, 647.
- [147] L.N.L. Scholes, R.B.E. Shutes, D.M. Revitt, D. Purchase, M. Forshaw, *Water Sci. Technol.*, 1999, **40**, 333.
- [148] A. Samecka-Cymerman, A.J. Kempers, *Sci. Tot. Environ.*, 2001, **281**, 87.
- [149] A.I. Engloner, R. Bán, E. Sugár, F. Virányi, *J. Plant Dis. Prot.*, 2000, **107**, 627.
- [150] C. Gries, D. Garbe, *Arch. Hydrobiol.*, 1989, **117**, 97.
- [151] G.C.L. Araújo, M.H. Gonzalez, A.G. Ferreira, A. Rita, A. Nogueira, J.A. Nobrega, *Spectrochim. Acta Part B*, 2002, **57**, 2121.
- [152] G.C.L. Araújo, A.R.A. Nogueira, J.A. Nobrega, *Analyst*, 2000, **125**, 1861.
- [153] R. Pöykiö, P. Perämäki, *Environ. Lett.*, 2003, **1**, 191.
- [154] H.M. Kuss, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1992, **343**, 788.
- [155] P. Mader, E. Száková, E. Čurdová, *Talanta*, 1996, **43**, 521.
- [156] M.J. Cal-Prieto, M. Felipe-Sotelo, A. Carlosena, J.M. Andrade, P. Lopez-Mahi, S. Muniategui, D. Prada, *Talanta*, 2002, **56**, 1.
- [157] M. Hoenig, *Talanta*, 2001, **54**, 1021.
- [158] Ph. Quevauviller, E.M. Maier, B. Griepink, *Anal. Chim. Acta*, 1993, **283**, 583.
- [159] M. Hoenig, H. Baeten, S. Vanhentenrijk, E. Vassileva, Ph. Quevauviller, *Anal. Chim. Acta*, 1998, **358**, 85.
- [160] E.A. Maier, *Trends Anal. Chem.*, 1996, **15**, 341.
- [161] ISO/IEC Przewodnik 35, Certyfikacja materiałów odniesienia, zasady ogólne i analiza statystyczna, PKN, Warszawa 1997.
- [162] R. Dybczyński, B. Danko, K. Kulisa, E. Hajduk-Maleszewska, H. Polkowska-Motrenko, Z. Samczyński, Z. Szopa, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 2004, **49**, 143.

Praca wpłynęła do Redakcji 13 września 2005

**KOMERCJALIZACJA WYNIKÓW PRAC
BADAWCZYCH CHEMIKÓW
NA POLSKICH UCZELNIACH WYŻSZYCH
– MOŻLIWOŚCI, OGRANICZENIA,
PERSPEKTYWY***

COMMERCIALISATION OF RESEARCH RESULTS
OF POLISH CHEMISTS ORIGINATING
FROM UNIVERSITIES – OPPORTUNITIES,
LIMITATIONS, PROSPECTIVES

Jacek Guliński

*Wydział Chemii UAM, Poznań
Poznański Park Naukowo-Technologiczny Fundacji UAM
ul. Rubież 46, 61-612 Poznań
ppnt@ppnt.poznan.pl*

Abstract
Wprowadzenie
Relacje uczelni z gospodarką
Niewykorzystane możliwości
Perspektywy
Piśmiennictwo cytowane

* Referat prezentowany na Zjeździe Dziekanów wydziałów/instytutów chemii z kraju (Poznań, 9–10.02.2006r.)

Jacek Guliński (ur. 1950 r.) – dr hab. prof. chemii na Wydziale Chemii UAM, Z-ca Dyrektora Poznańskiego Parku Naukowo-Technologicznego (PPNT) Fundacji UAM i Członek Zarządu Stowarzyszenia Organizatorów Ośrodków Innowacji i Przedsiębiorczości w Polsce. Pracownik nauki (publikacje, wykłady, patenty i wdrożenia z dziedziny chemii krzemoorganicznej), kierownik Uczelnianego Centrum Innowacji i Transferu Technologii UAM, kierownik Centrum Wspierania Innowacji PPNT FUAM, (realizator kilku projektów europejskich) – autor publikacji i wykładów z dziedziny transferu innowacji i technologii, komercjalizacji wyników prac badawczych oraz innowacyjnego rozwoju gospodarczego na poziomie regionu i kraju.

ABSTRACT

The role of university research in chemistry in the regional, national and international innovation and technology transfer as well as critical overview of the opportunities and limitations of chemistry research commercialization are presented and discussed.

WPROWADZENIE

Nauka dla gospodarki to hasło, które brzmi zarówno w Unii Europejskiej jak i w naszym kraju coraz częściej. Na szczęście nie tylko w ustach polityków. Trudno bowiem sobie wyobrazić innowacyjność i konkurencyjność gospodarki na rynku europejskim lub globalnym bez nowych idei, pomysłów, nowych technologii. Po części ich źródłem może i powinien być szeroko rozumiany sektor badawczo-rozwojowy (B+R). Jakkolwiek co do innowacyjności naszej gospodarki można mieć wiele zastrzeżeń (ostatni raport UE na ten temat daje nam dalekie, 21 miejsce i plasuje nasz kraj w grupie tych co *loosing ground*), to nowa strategia lizbońska UE oraz uciekające gospodarki Azji i USA jasno wytyczają kierunek polskiemu przemysłowi i krajowemu sektorowi B+R jak i innym krajom Zjednoczonej Europy.

Mamy w Polsce szczególnie dużo do nadgonienia, gdyż mimo niewątpliwych osiągnięć ostatnich lat (przyjęcie rządowej strategii zwiększania nakładów na działalność B+R, przełamanie w budżecie na B+R na rok 2006 spadkowej tendencji nakładów, rosnąca presja środowiska B+R na polityków, zapisy nowej ustawy o niektórych formach wspierania działalności innowacyjnej) notujemy także porażki. Mamy ciągle podprogowy poziom finansowania budżetowego nauki, znikomy udział sektora prywatnego – a to badania i rozwój wewnątrz przedsiębiorstw są głównym źródłem innowacji w przemyśle (zwłaszcza w przemyśle chemicznym brak koncentracji środków na szczególne dziedziny badawcze). Badania podstawowe są ciągle u nas znacznie bardziej finansowe niż stosowane (a w Unii i na świecie jest dokładnie przeciwnie), większość środków kieruje się na działalność statutową a nie na projekty, co jest jeszcze dalekim echem systemu słusze minionego. Aktywność patentowa oraz poziom innowacyjności produktów w sprzedaży i w eksporcie lokuje nas Polaków w ogonie krajów UE. Nie można niestety nie wspomnieć także o ciągłym braku jednoznacznej polityki naukowej i innowacyjnej państwa oraz o fakcie, że innowacyjność polskiej gospodarki staje się coraz bardziej zależna od importowanych patentów, licencji i technologii. Co gorzej, w opinii przedsiębiorców słabość współpracy gospodarki z krajową sferą B+R nie jest zaliczana do barier rozwojowych a gospodarka nie postrzega polskiej nauki jako atrakcyjnego partnera! Wszelkie wyniki ankiet (badań) wśród przedsiębiorców, prowadzone przez Konfederację Lewiatan, Polską Agencję Rozwoju Przedsiębiorczości, lub podczas budowy i monitoringu Regionalnych Strategii Innowacyjnych w regionach, wykazują nieadekwatność wyniku badawczego do wymagań rynku (czas, dyscyplina finansowa, pojęcie sukcesu rynkowego). Przedstawione wyżej uwagi dotyczą również w dużym stopniu przemysłu chemicznego w Polsce, chociaż z drugiej strony jest wiele niszowych dziedzin, w których polska chemia, może konkurować z najlepszymi na świecie. Ustawa o zasadach finansowania nauki z 2004 roku [1] definiuje typy badań i projektów, odnoszących się bezpośrednio do praktyki gospodarczej. Zarówno badania przemysłowe – mające na celu uzyskanie nowej wiedzy, bezpośrednio przydatnej do opracowania nowych lub daleko udoskonalonych produktów, procesów i usług, jak i badania przedkonkurencyjne, przekształcające wyniki

badan przemysłowych na projekty nowych lub udoskonalonych produktów, można prowadzić w ramach projektów celowych i rozwojowych. Są one jednak w głównej mierze pomocne bardziej w realizacji liniowego procesu innowacyjnego na drodze pchania (*push theory*, Rothwell, 1994)

NAUKA → PROJEKTOWANIE → PRODUKCJA → MARKETING → RYNEK

niż przeciwnego modelu ciągnięcia (*pull theory*, Rothwell, 1994)

POTRZEBA → PROJEKTOWANIE → PRODUKCJA → SPRZEDAŻ

W chwili obecnej przyjmuje się, że liniowy model procesu innowacyjnego należy odłożyć do lamusa. Dojście od badań i rezultatów badań naukowych (o których prowadzeniu decydują naukowcy bez udziału reprezentantów sektora gospodarczego) do rynkowego produktu czy technologii, wymaga potężnych nakładów i obarczone jest potężnym ryzykiem; gdy punktem wyjścia jest potrzeba rynku, szanse na sukces wydają się o wiele poważniejsze. Sensowny więc wydaje się model uwzględniający interakcję sfery popytu (społeczeństwo, przemysł) i podaży (sektor B+R).

RELACJE UCZELNI Z GOSPODARKĄ

Uczelnie wyższe (uniwersytet czy politechnika) to nie tylko jak kiedyś, w średniowieczu miejsce nauczania, czy kilka wieków później także miejsce badań naukowych. Współczesna szkoła wyższa współpracuje z otoczeniem gospodarczym poprzez bezpłatne i odpłatne przekazywanie wyników pracy badawczej (technologie, patenty, *know-how*, analityka, ekspertyzy, przeglądy literaturowe, szkolenia przedsiębiorców i kadr pracowniczych, seminaria i sympozja, targi i wystawy, kontrakty badawcze), a także poprzez tworzenie przedsiębiorstw opartych na wiedzy (firmy *spin-off*) – spółek profesorskich lub firm, zakładanych przez doktorantów i młodą kadrę naukową w oparciu o prace badawcze, prowadzone na uczelni. Czy nasze szkoły wyższe są przygotowane do takiej roli? Nowa ustawa – prawo o szkolnictwie wyższym [2] umożliwia tworzenie na uczelniach akademickich inkubatorów przedsiębiorczości (mających, zgodnie z ustawą wspierać działalność gospodarczą środowiska, lub pracowników i studentów będących przedsiębiorcami) oraz centrów transferu technologii (zajmujących się przekazywaniem/sprzedają wyników badawczych do gospodarki). Co ciekawe instytucje te mogą stanowić jednostkę ogólnouczelnianą, fundację lub spółkę handlową. Z drugiej jednak strony ta sama ustawa ogranicza zatrudnienie pracownika – nauczyciela akademickiego do jednego dodatkowego etatu, lub prowadzenie działalności gospodarczej z powiadomieniem Rektora. Można więc sobie łatwo w tym porządku prawnym wyobrazić profesora chemii, który jednocześnie prowadzi spółkę zorientowaną na produkcję wybranych chemikaliów, w której zatrudnia swoich aktualnych lub byłych doktorantów czy magistrantów. Tworzenie firm przez młodych pracowników nauki czy absolwentów

wspierają programy rządowe czy centralne (konkurs na Inkubatory Przedsiębiorczości Akademickiej; program „Pierwsza praca” Ministerstwa Gospodarki, lub projekt „Innowator” Fundacji na rzecz Nauki Polskiej). Z drugiej strony nowa ustawa o niektórych formach wspierania działalności innowacyjnej [3] umożliwia wliczenie kosztów zakupu technologii od uczelni w koszty działalności przedsiębiorstwa oraz zmniejszenie jego podstawy opodatkowania, co może uczynić z uczelni bardziej interesujące źródła innowacji i nowych technologii.

W ostatnich latach powstały nowe krajowe instrumenty transferu technologii zbliżające naukę do praktyki – centra doskonałości, centra zaawansowanych technologii i platformy technologiczne. W jakimś sensie są to kalki podobnych przedsięwzięć realizowanych w UE, wszystkie stawiają sobie za główne zadanie wzmocnienie relacji nauki (na światowym poziomie) z nowoczesną, proinnowacyjną gospodarką. Wśród dziesiątek centrów doskonałości działających w Polsce (zarówno tych posiadających status UE, czy Ministerstwa Nauki i Informatyzacji z 2004 roku) jest wiele centrów o tematyce chemicznej. Na 26 utworzonych Centrów Zaawansowanych Technologii, 3 można uznać za chemiczne – Centrum Zaawansowanych Technologii Chemicznych (koordynowane przez Wydział Chemii UAM w Poznaniu), Zachodniopomorskie Centrum Zaawansowanych Technologii (koordynowane przez Politechnikę Szczecińską) oraz CZT „Chemia na rzecz gospodarki – CHEMCAT”, oparte o Instytut Chemii Przemysłowej w Warszawie. Zrzeszają one dziesiątki zespołów badawczych oraz kilkanaście przedsiębiorstw branży chemicznej. Wśród kilkunastu polskich platform technologicznych jest też platforma zrównoważonej chemii. W jej skład wchodzi między innymi kilka dużych chemicznych zakładów przemysłowych, jednostki sektora B+R oraz wspomniane wyżej Centrum Zaawansowanych Technologii Chemicznych. Polskie platformy współpracujące z platformami europejskimi mają znaczący wpływ na kierunki badań finansowanych przez Programy Ramowe UE i można to zaobserwować, śledząc prace platformy chemicznej. Centra Zaawansowanych Technologii i Centra Doskonałości mają uprzywilejowany dostęp do dofinansowania powstających w nich projektów celowych oraz laboratoriów naukowych, świadczących specjalistyczne usługi dla gospodarki (w ramach działania 1.4 Sektorowego Programu Operacyjnego „Wzrost Konkurencyjności Przedsiębiorstw”, 2004–2006). Działania w tych obszarach są wspierane z funduszy strukturalnych do poziomu 60–75% kosztów kwalifikowanych (zależnie czy są to badania przemysłowe czy przedkonkurencyjne i jakie przedsiębiorstwo będzie je wdrażało w ramach projektów celowych) oraz w 100% w przypadku inwestycji w laboratoria lub badania w dziedzinie budowy strategii rozwoju gospodarczego czy jako *foresight* dla określonej branży przemysłowej lub dla określonego regionu.

Gdy omawiamy możliwe opcje komercjalizacji wyników prac badawczych nie można nie wspomnieć o Programach Ramowych UE, które głównie poprzez projekty służące bezpośrednio przedsiębiorstwom (typu *craft* i *collective research*) oraz wzmacniając przepływ kadr między sektorem nauki i gospodarki (typu *mobility*)

przyczyniają się do budowy europejskiej przestrzeni badawczej i gospodarki opartej na wiedzy.

W ramach Zintegrowanego Programu Operacyjnego Rozwoju Regionalnego (ZPORR 2004–2006) co najmniej 3 działania dotyczą, bezpośrednio lub pośrednio, komercjalizacji wyników prac badawczych;

działanie 2.5	wsparcie powstawania przedsiębiorstw,
działanie 2.6	wdrażanie regionalnej strategii innowacji i wsparcie relacji nauki z gospodarką,
działanie 3.4	wsparcie mikroprzedsiębiorstw.

W ramach działania 2.5 studenci, doktoranci i pracownicy naukowcy mogą poprzez wsparcie szkoleniowo-konsultacyjne (spotkania, szkolenia, konkursy biznesplanów) oraz finansowe (wsparcie comiesięczne – do 12 miesięcy oraz wsparcie jednorazowe (5000 Euro) na rozruch zarejestrowanej działalności gospodarczej) utworzyć firmy *start-up*, w tym typu *spin-off*, czyli oparte o nowy pomysł/ideę badawczą, wyniesioną z uczelni. Stąd tylko krok do mikroprzedsiębiorstwa, które ma szczególne preferencje w absorpcji funduszy strukturalnych UE, przeznaczonych na dalszy rozwój poprzez zakup technologii lub zakup środków trwałych. Działanie 2.6 to tworzenie i rozwój sieci współpracy w zakresie innowacji, systemów komunikacji i wymiany informacji. Wsparcie instytucji – typu biura/centrum transferu technologii przy jednostce sfery badawczo-rozwojowej, to finansowanie wyposażenia biura, wynagrodzeń personelu i działalności operacyjnej. Ile uczelni w Polsce skorzystało z tej możliwości? I dlaczego tak mało? Centrum Transferu Technologii przy uczelni może stanowić jego okno na świat gospodarki [4, 5].

NIEWYKORZYSTANE MOŻLIWOŚCI

Reasumując, szczególnie dla chemików można wymienić wiele możliwości komercjalizacji wyników prac badawczych:

- umowy licencyjne i licencyjno-wdrożeniowe oparte o rozwiązania patentowe lub *know-how*, będące własnością uczelni,
- szkolenia dla kadr kierowniczych i załóg przedsiębiorstw w ramach specjalistycznych usług dydaktycznych,
- kontrakty badawcze i usługowe z przedsiębiorstwami,
- usługi analityczne świadczone przedsiębiorstwom i innym instytucjom,
- udział w pracach Centrum Zaawansowanych Technologii Chemicznych, Zachodniopomorskim Centrum Zaawansowanych Technologii, CZT „Chemia na rzecz Gospodarki CHEMCAT” i specjalne priorytety dla projektów celowych oraz budowy laboratoriów świadczących usługi analityczne przedsiębiorstwom,
- projekty celowe i rozwojowe MEiN (wdrażanie technologii),
- udział w projektach 6/7 Programu Ramowego UE,

- wsparcie ze środków strukturalnych UE (SPO WKP, ZPORR) – obecnie i w przeszłości (2007–2013).

Na tym tle obserwowane na krajowych uczelniach wyższych praktyka wyraźnie kontrastuje z przedstawionymi wyżej możliwościami. A ta praktyka to niestety:

- znikomy udział uczelni w projektach celowych MEiN (NOT),
- incydentalny udział w projektach Programów Ramowych UE (w kooperacji z przedsiębiorstwami),
- ograniczona działalność patentowa i licencyjna uczelni,
- ograniczone kontakty uczelni z przedsiębiorcami – a jeśli już to często w „szarej strefie”,
- dobrze wyposażone laboratoria o ograniczonym dostępie dla przedsiębiorstw.

Należy więc sobie odpowiedzieć na pytanie dlaczego jest tak źle, co decyduje o tej sytuacji? Poniżej zestawilem obserwowane bariery – z natury rzeczy jest to zbiór subiektywny.

⇒ Projekty celowe MEiN

- Obawy o sukces aplikacyjny (brak wiary w udaną komercjalizację wyników prac badawczych).
- Przerost formalizmów (na Uczelni i poza nią).
- Obawy przed monitorowaniem i kontrolą przez dysponentów środków.
- Warunki stawiane przedsiębiorcy oraz konieczność dobrego dialogu Uczelnia – przedsiębiorstwo.

⇒ Projekty UE

- Konieczność współpracy międzynarodowej w ramach UE.
- Brukselska biurokracja (i „trochę” naszej, uczelnianej).
- Brak wspólnego języka z przedsiębiorcami europejskimi.
- Niski poziom sukcesu (10–15%) składanych wniosków

⇒ Patenty i licencje

- Brak polityki patentowej na uczelni (wybór zgłoszeń do ochrony, opłaty *etc.*).
- Zbyt mały udział punktów za patenty, licencje czy wdrożenia w zewnętrznej ocenie uczelni.
- Ostracyzm środowiska naukowego wobec uczonych-praktyków.
- Brak realnych rozwiązań, które przejęłaby gospodarka (zgłaszanie patentów na dorobek).

⇒ Współpraca z gospodarką

- Brak przejrzystej polityki władz Uczelni i stosownych regulacji.
- Brak uczelnianych Centrów Transferu Technologii i innych instrumentów (mechanizmów).
- Zbyt wysokie narzuty na koszty zleceń przyjmowanych z gospodarki (dochodzące do 60%!).
- Przyzwolenie społeczne na „szarą strefę” – indywidualną działalność gospodarczą pracowników uczelni na rzecz przedsiębiorstw z jej pominięciem formalnym i finansowym.

- ⇒ Laboratoria specjalistyczne dla gospodarki
 - Biurokracja uczelniana i wysokie narzuty.
 - Łatwość dostępu do analiz w „szarej strefie”.
 - Zjawisko „zawłaszczania” szczególnie cennej aparatury przez niektórych profesorów.
 - Brak odpowiedniego marketingu i reklamy usług analitycznych.
 - Antyrynkowe zarządzanie laboratoriami (kadry, terminy, jakość analiz).
- ⇒ Zakładanie firm przez pracowników nauki
 - Zazdrość i ostracyzm otoczenia na uczelni.
 - Brak regulacji prawnych i administracyjnych na uczelniach.
 - Poczucie konfliktu interesów pracownika nauki.

Ten ostatni przypadek (firmy *spin-off*) to szczególnie transfer innowacji i technologii. Przedsiębiorczość akademicka w wydaniu amerykańskim to właśnie twórczenie przez profesorów, doktorantów, młodych pracowników nauki nowych małych firm (*start-up*) typu *spin-off* (*spin-out*) czyli opartych na wynikach prowadzonych prac badawczych – nowoczesnych i innowacyjnych [6]. Ciągle zbyt mało takich firm w chemicznej społeczności szkół wyższych. W ten nurt można włączyć firmy zakładane przez absolwentów, pod warunkiem wykorzystania potencjału badawczego uczelni, wynikającego dla przykładu z kontynuacji w życiu zawodowym tematyki pracy licencjackiej, magisterskiej, czy doktorskiej [7]. Powyższe przedsięwzięcia trzeba także rozpatrywać z punktu widzenia transferu własności intelektualnej, jej obrotu. Zagadnienia związane z prawami autorskimi, majątkowymi czy prawami własności przemysłowej są ciągle zbyt obce pracownikom uczelni wyższych i sytuacja ta wymaga natychmiastowych działań ze strony Ministerstwa – obecnie Ministerstwa Edukacji i Nauki. Inicjatywa Krajowej Izby Gospodarczej oraz Instytutu Społeczeństwa Wiedzy budowy „Kodeksu partnerstwa nauki i gospodarki” to właściwy krok w celu przeglądu wszelkich obowiązujących norm prawnych w kraju i poza, regulujących relacje nauki z gospodarką, wprowadzenia niezbędnych korekt w naszym prawodawstwie oraz wzorców regulacji organizacyjnych na szczeblu uczelni – od klauzul poufności przy rozmowie naukowca z przedsiębiorcą po wzorce umów między uczelnią a profesorem-przedsiębiorcą, działającym np. na jej terenie.

PERSPEKTYWY

Na niektórych uczelniach w kraju nie czekano na zapisy nowych ustaw. Centra Transferu Technologii powstały już przed laty na kilku, kilkunastu szkołach wyższych podobnie jak preinkubatory i inkubatory przedsiębiorczości akademickiej [5]. Historycznie należy oddać tu prym uczelniom warszawskim; Uczelniany Ośrodek Transferu Technologii na Uniwersytecie Warszawskim czy Centrum Transferu Technologii przy Politechnice Warszawskiej mają już za sobą kilka lat działalności i wytyczyły pewien model dla tego typu instytucji, które zaczęły działać potem we

Wrocławiu, Krakowie czy Poznaniu. Na niektórych Uczelniach wprowadzono do programu studiów, w tym chemicznych, zagadnienia z podstaw praw własności intelektualnej, zarządzania małymi przedsiębiorstwami czy też zagadnienia dotyczące innowacyjności i transferu technologii. Zajęcia z tego obszaru cieszą się dużym powodzeniem na Wydziale Chemii UAM.

Najbliższy okres programowania UE (2007–2013) zapowiada jeszcze bardziej znaczący wzrost zainteresowania relacjami nauki z gospodarką. Zarówno 7 Program Ramowy UE, nowa strategia lizbońska jak i nowy program ramowy „Innowacyjność i konkurencyjność” (CIP) stawiają na innowacyjność i dalsze zbliżenie sektora gospodarki z sektorem nauki. Temu w dużym stopniu będą podporządkowane także fundusze strukturalne (2007–2013). W przygotowywanym obecnie w Ministerstwie Gospodarki programie operacyjnym „Konkurencyjna gospodarka” za realizację 3 z 7 priorytetów odpowiedzialne będzie Ministerstwo Edukacji i Nauki (badania i rozwój technologii, kooperacja, infrastruktura sfery B+R) a alokowane środki na ten cel (B+R dla gospodarki) to prawie 2 mld Euro! Innowacyjność i konkurencyjność to również istotne hasła w tworzonych obecnie 16 regionalnych programach operacyjnych (RPO, 2007–2013), które przejmą około 50% środków strukturalnych przewidzianych do absorpcji przez Polskę. Nie bez znaczenia są też sensowne, w świetle doświadczeń europejskich, tendencje ograniczenia (racjonalizacji) środków na działalność statutową uczelni na rzecz projektów badawczych oraz nieuchronny, z demograficznego punktu widzenia, spadek zainteresowania studiami (zarówno odpłatnymi jak i nieodpłatnymi). Może więc racjonalnie, zdroworozsądkowo uczelnie zwrócić się w kierunku innych, potencjalnych źródeł dochodu – ku gospodarce i programom wspierającym ten zwrot. Najbliższe lata pokażą, czy potrafiliśmy tą szansę wykorzystać. Wydaje się, że na wydziałach chemicznych nie powinno z tym być żadnego problemu.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] Ustawa o zasadach finansowania nauki z dnia 8.10.2004 r. (Dz.U. z 2004 r. Nr 238, poz. 2390).
- [2] Ustawa – „Prawo o szkolnictwie wyższym” z dnia 27.07.2005 r. (Dz. U. z 2005 r., nr 164, poz. 1365).
- [3] Ustawa o niektórych formach wspierania działalności innowacyjnej z dnia 29.07.2005r. (Dz. U. z 2005, nr 179, poz. 1484).
- [4] M. Dzierżanowski, St. Szultka, P. Tamowicz, E. Wojnicka, *Analiza stanu kierunku rozwoju Parków Naukowo-Technologicznych, Inkubatorów Technologicznych i Centrów Transferu Technologii w Polsce*, PARP, Warszawa 2005.
- [5] *Ośrodki innowacji i przedsiębiorczości w Polsce*, SOOIPP Raport 2004 (red. K. Matusiak) SOOIPP, Łódź / Poznań 2004.
- [6] *Innowacyjna przedsiębiorczość akademicka – światowe doświadczenia*, (red. J. Guliński, K. Zasiadły) PARP, Warszawa 2005.
- [7] *Inkubator przedsiębiorczości akademickiej*, (red. K. Zasiadły, J. Guliński) SOOIPP, Poznań 2005.

Redakcja „Wiadomości Chemicznych” informuje, że są u nas do nabycia następujące pozycje „Biblioteki Wiadomości Chemicznych”:

Nomenklatura steroidów (Zalecenia 1989), tłum. J.W. Morzycki i W.J. Szczepek, cena 3 zł

Nomenklatura chemii nieorganicznej. Zalecenia 1990, red. Z. Stasicka, cena 25 zł

Podstawowa terminologia stereochemii oraz Słownik podstawowych terminów w nauce o polimerach. Zalecenia 1996, red. O. Achmatowicz, B. Szechner i P. Kubisa, cena 12 zł

Nomenklatura węglowodanów. Zalecenia 1996, tłum. i red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski, cena 18 zł

I.Z. Siemion, *Bronisław Radziszewski i lwowska szkoła chemii organicznej*, cena 18 zł

K. Maruszewski, *Fizykochemia molekuł zamkniętych w zeolitach i zol-żelach*, cena 18 zł

Praca zbiorowa, *Uporządkowane materiały mezoporowate*, red. B. Burczyk, cena 18 zł

Skorygowana nomenklatura rodników, jonów, jonorodników i podobnych indywidualności chemicznych. Zalecenia 1993, red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski, cena 15 zł

I.Z. Siemion, *Lutum sapientiae, czyli Notatek chaotycznych część pierwsza*, cena 18 zł

M. Zabłocka-Malicka, *Ruchliwość jonów w podwójnych układach stopionych soli*, cena 8 zł.

Praca zbiorowa, *Nanomateriały*, red. D. Hreniak, W. Łojkowski, W. Stręk, M. Suszyńska, cena 25 zł.

Praca zbiorowa, *Ogniwa paliwowe – nowe kierunki rozwoju*, red. H. Drulis, J. Hanuza, D. Hreniak, M. Miller, G. Paściak, W. Stręk, cena 20 zł

Bibliografia „Wiadomości Chemicznych” za lata 1988–1997, cena 3 zł.

Książki wysyłamy na koszt zamawiającego. Zamówienia prosimy kierować pod adresem: Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław. Opłaty należy wносить na konto: BPH SA I O/Wrocław, Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, NRB 83 1060 0076 0000 3200 0040 0597.

NOWE WYDAWNICTWA



Kompendium terminologii chemicznej. Red. naukowa: Zofia Stasicka i Osman Achmatowicz,
Wydawnictwo: ZamKor, Kraków 2005, 623 ss., twarda oprawa

Kompendium terminologii chemicznej jest pierwszym w Polsce, tak obszernym zbiorem najważniejszych terminów chemicznych w języku polskim zestawionych z ich angielskimi odpowiednikami oraz, co jest niezmiernie istotne, terminów zaopatrzonych w definicje zgodne z aktualnymi zaleceniami IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Kompendium obejmuje wszystkie podstawowe dziedziny chemii takie jak chemia organiczna, nieorganiczna, fizyczna oraz te, które szybko rozwijając się w ostatnich dziesięcioleciach stworzyły własne hasła. Są to przede wszystkim takie działy chemii, jak chemia polimerów, fotochemia, stereochemia, chromatografia i chemia atmosfery. Kompendium uwzględnia również nazewnictwo stosowane w naukach pokrewnych lub tych, które z chemii wyrosły i utrzymują z chemią ścisły kontakt – są to: biochemia, biologia molekularna, biotechnologia, chemia leków, chemia kliniczna, toksykologia. Dzięki temu powstało gigantyczne dzieło prezentujące około 7000 haseł (39 artykuły wydawniczych, 623 strony formatu B5). Do tego należy dodać aneks będący skorowidzem terminów angielskich (110 s.), który jest zamieszczony w internecie (www.zamkor.pl/kod/ikc).

W przygotowaniu kompendium uczestniczył Zespół ale główny wysiłek edytorski, organizacyjny (w tym przede wszystkim zabiegi, które pozwoliły zgromadzić właściwe środki) oraz tłumaczenie znaczącej części haseł, poniosła Prof. Zofia Stasicka, Przewodnicząca Komisji Nomenklatury Chemicznej, Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

W procesie tworzenia kompendium ponadto uczestniczyli profesorowie: Osman Achmatowicz (współredakcja naukowa), Krystyna Dyrek, Maria Paluch, Alina Samotus (tłumaczenie), Marian Elbanowski, Andrzej Klonkowski, Iwo Pollo (recenzje) oraz dr Iwona Wybrańska (konsultacje z zakresu biochemii i biologii molekularnej).

Kompendium prezentuje nowoczesne podejście do problematyki terminologii chemicznej z uwzględnieniem dziedzin z chemii wywodzących się lub pokrewnych i stosujących terminologię chemiczną.

W części końcowej kompendium podana jest pełna bibliografia wydawnictw wcześniejszych IUPAC i innych, w tym również wcześniejszych polskich opracowań nomenklaturowych w latach 1984–2004.

Kompendium stanowi zatem opracowanie kompletne, które w sposób kompetentny i aktualny podaje jednolitą terminologię chemiczną wprowadzoną i zalecaną przez IUPAC, w oryginalnym opracowaniu pt. *Compendium of Chemical Terminology*, second edition, compiled by Alan D. McNaught and Andrew Wilkinson, IUPAC, Backwell Science 1997.

Książka powinna znaleźć się w każdej bibliotece chemicznej i być dostępna każdemu chemikowi oraz pracownikowi naukowemu działającemu w kontakcie z chemią.

Józef J. Ziółkowski

Zygfryd Witkiewicz, **Podstawy chromatografii**. Wydanie czwarte zmienione. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Warszawa 2005, s. 453, oprawa kartonowa

Podstawy chromatografii to małe kompendium, źródło cennych informacji, zarówno dla studentów jak i pracowników laboratoriów analitycznych. Autor ograniczając do niezbędnego minimum aparat matematyczny, przedstawia w nim najważniejsze zagadnienia teorii i praktyki chromatograficznej.

W książce omówiono podstawowe rodzaje technik chromatograficznych (chromatografię gazową, cieczową, nadkrytyczną oraz kapilarną i techniki elektromigracyjne) zamykając całość rozdziałem dotyczącym przygotowania próbek. Każdy z rozdziałów zawiera praktyczne informacje dotyczące stosowanej aparatury (dozowników, kolumn, detektorów) oraz omawia techniki stosowane w analizie jakościowej i ilościowej. Nic dziwnego, że od pierwszego wydania (w 1992 roku) *Podstawy chromatografii* stały się ważną i chętnie czytaną pozycją dla kolejnych pokoleń Czytelników. Obecne, choć jak głosi podtytuł „Wydanie czwarte zmienione”, nie różni się znacząco od poprzedniego (wydania trzeciego rozszerzonego) z 2000 roku. Poczynając od praktycznie identycznych okładek obu wydań, poprzez zachowanie układu tekstu i ilustracji, zawartość książki uległa niewielkim zmianom. W czwartym wydaniu, dokonano niezbędnej aktualizacji tekstu spowodowanej systematycznym rozwojem technik chromatograficznych. Dodano np. podrozdziały dotyczące chromatografii dwuwymiarowej, kolumn monolitycznych (stosowanych w chromatografii cieczowej) i wspomniano o ultrasprawnej chromatografii cieczowej. W aktualizacji znalazło się też miejsce dla ważnych i stosowanych od dawna metod analitycznych, a pominiętych we wcześniejszych wydaniach (np. chromatografii wykluczania, jonowej czy powinowactwa). Zapewne dążąc do zachowania objętości książki (26 arkuszy wydawniczych) dodając nowe podrozdziały, zrezygnowano z (obecnych w trzecim wydaniu) przykładów praktycznych zastosowań chromatografii gazowej i cieczowej. Jednocześnie pozostawiono takie przykłady w rozdziałach dotyczących chromatografii nadkrytycznej i elektroforezy kapilarnej. Zgadzam się z Autorem, że aplikacje takie: *można znaleźć w katalogach firm oferujących materiały chromatograficzne...* ale nie zawsze tego typu publikacje są łatwo dostępne dla każdego Czytelnika. W książce będącej swoistym elementarzem chromatografii, ilustrowanie teorii przykładami, pozwala nie tylko przedstawić zalety i niedoskonałości konkretnej metody chromatograficznej ale ułatwia Czytelnikowi wybór pomiędzy różnymi technikami chromatograficznymi w rozwiązywaniu rzeczywistego problemu analitycznego.

Podstawy chromatografii od lat stale znajdują nowych Czytelników i to jest najlepsza rekomendacją omawianej pozycji.

Marek Hojniak

Rajmund Michalski, *Chromatografia jonowa, podstawy i zastosowania*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2005, s. 174, rys. 33, tabl. 43, oprawa miękka

Wysokosprawną chromatografią cieczową stała się dziedziną analityki, która w ostatnim okresie przeżywa bardzo gwałtowny rozwój. Coraz więcej laboratoriów badawczych i kontrolnych wykorzystuje jej osiągnięcia. Należy przy tym zauważyć, że na polskim rynku liczba pozycji poświęconych tej tematyce jest wciąż niewielka. Z tym większym zadowoleniem wypada przyjąć pierwszą w Polsce monografię autorstwa R. Michalskiego dotyczącą chromatografii jonowej. Dzięki niej czytelnik może poznać metody chromatograficzne pozwalające na rozdzielenie i oznaczenie anionów i kationów oraz innych substancji które można przeprowadzić w postaci jonową.

Książka składa się z 12 rozdziałów i jest podzielona na dwie części. Część I (1–6) poświęcona jest ogólnej charakterystyce chromatografii jonowej. Część II (7–12) dotyczy zastosowań chromatografii jonowej.

Rozdział 1 precyzuje podstawowe pojęcia dotyczące metod chromatograficznych oraz przedstawia rozwój chromatografii jonowej.

W rozdziale 2 czytelnik ma możliwość poznać wymiennicze jonowe, mechanizm wymiany, kolejność elucji anionów i kationów. Zaprezentowano również nowy typ wymienniczy jonowych w których zastosowano kuleczki lateksowe z wbudowanymi grupami amonowymi lub sulfonowymi stanowiącymi powierzchnię wymiany. Jednakże w stwierdzeniu autora (s. 35), że w takich wypełnieniach wymianie jonowej ulegają grupy funkcyjne osadzone na powierzchni mikroziaren lateksowych dostrzegam błąd. Nie wydaje mi się również prawdziwe twierdzenie (s. 35), że rys. 2.3 przedstawia wypełnienie kationo-wymienne, a rys. 2.4 przedstawia ziarna lateksowe wymiennicza anionowego.

Stosowanym eluentom poświęcony jest rozdział 3. Autor podaje ogólne zasady wyboru fazy ruchomej, które decydują o właściwym rozdzieleniu oznaczanych jonów. I tu w podpunkcie c. (s. 46) wkraść się błąd w stwierdzeniu, że jony charakteryzujące się silnym oddziaływaniem hydrofobowym z matrycą (jonitem) będą wymywane przed jonami o słabszym oddziaływaniu.

Istotnym problemem związanym z chromatografią jonową jest duża przewodność elektrolityczna stosowanych eluentów zwłaszcza gdy wykorzystywany jest detektor konduktometryczny. Jak sobie z tym poradzić opisuje rozdział 4 w którym autor bardzo przejrzysto i pogłądowo przedstawia i wyjaśnia zasady działania różnego typu supresorów.

Rozdział 5 poświęcony sposobom detekcji. Pewne zdziwienie budzi fakt zakwalifikowania detekcji refraktometrycznej do metod spektroskopowych (rys. 5.1). W dalszej części przedstawiono zastosowania poszczególnych detektorów kładąc szczególny nacisk na kationy i aniony nieorganiczne, w tym również jony kompleksowe.

Oprócz metod chromatograficznych, innym sposobem rozdzielania i oznaczania jonów jest elektroforeza kapilarna. Porównaniem tych dwóch metod poświęcony jest rozdział 6.

Druga część monografii adresowana jest przede wszystkim do osób zajmujących się w praktyce oznaczaniem jonów nieorganicznych w próbkach wód, ścieków, w próbkach gazowych oraz w próbkach stałych i może stanowić dla nich bardzo cenne źródło informacji.

Kolejne rozdziały przedstawiają w sposób szczegółowy zastosowania metody chromatografii jonowej do oznaczania jonów w wodach różnego pochodzenia (rozdział 7), w analizie powietrza (rozdział 8), analizie żywności (rozdział 9) i innych analizach obejmujących badania kliniczne, i w próbkach biologicznych (rozdział 10). Czytelnik może w nich znaleźć wiele praktycznych uwag, przykładowych chromatogramów, przegląd norm i metod opracowanych przez US EPA, ASTM, NIOSH i inne organizacje oraz firmy produkujące sprzęt i akcesoria do chromatografii. Istotne dla polskiego czytelnika może być również omówienie norm PN-ISO, które znalazło swoje miejsce w tej monografii.

Nie zapomniano również o tak istotnym zagadnieniu jakim jest przygotowanie próbek do analizy, które przedstawiono w rozdziale 11.

INFORMACJE

VII POLSKIE SYMPOZJUM: PROEKOLOGICZNE PESTYCYDY Białka Tatrzańska, 19–23 czerwiec 2006 r.

Zachęcenii zainteresowaniem i poziomem naukowym sześciu wcześniej organizowanych przez nas konferencji dotyczących proekologicznych insektycydów i pestycydów, zapraszamy do wzięcia udziału w kolejnym VII Polskim Sympozjum: Proekologiczne Pestycydy, które odbędzie się w dniach od 19–23 czerwca 2006 r. w Białce Tatrzańskiej (17 km od Zakopanego) w ośrodku sportowo-rekreacyjnym „Bania”.

Zadaniem niniejszego Sympozjum o charakterze interdyscyplinarnym jest zebranie specjalistów krajowych i zagranicznych oraz doktorantów i studentów (z kierunków chemii, biologii, nauk rolniczych, medycznych, farmaceutycznych lub biotechnologii) prowadzących badania nad syntezą, analizą i właściwościami biologicznymi pestycydów, w tym insektycydami i herbicydami. Problematyka Sympozjum będzie dotyczyła zagadnień z zakresu allelochemii, aspektów endokrynologii, fizjologii, chemii, biochemii stawonogów oraz roślin. Dotyczyć ona będzie również problemów związanych z bioakumulacją środowiska, analizą pozostałości po pestycydach, zagadnień monitoringu i poszukiwania proekologicznych metod ochrony środowiska, w tym upraw rolniczych, leśnych, ochrony sanitarnej (co ma istotne znaczenie dla pozyskiwania surowców roślinnych w produkcji spożywczej i środków leczniczych), oraz ochrony zabytków przed niszczącym działaniem stawonogów.

Celem spotkania jest prezentacja rezultatów badań prowadzonych w tym zakresie na przestrzeni ostatnich kilku lat oraz badań aktualnie prowadzonych. Równoczesne uczestnictwo grupy doktorantów i studentów, przede wszystkim studiujących na kierunkach ochrony środowiska na wyższych uczelniach, nada temu spotkaniu charakter szkoleniowy najmłodszej generacji naukowców. Należy podkreślić, że organizowane przez nas wcześniej spotkania dotyczące tych zagadnień zaowocowały

Jeszcze jedną zaletą recenzowanej książki jest dołączona bardzo bogata i aktualna literatura źródłowa obejmująca 423 pozycje.

Prezentowana monografia jest interesująca i niezmiernie potrzebna. Jest pierwszym oryginalnym opracowaniem wypełniającym lukę z zakresu chromatografii jonowej. Niewątpliwie monografia zyskałaby i znacznie poszerzyłaby krąg odbiorców gdyby zawierała przykłady zastosowań chromatografii wykluczania jonowego i chromatografii par jonowych, zaliczanych również do chromatografii jonowej.

Książkę poleciłabym studentom i pracownikom wyższych uczelni oraz tym wszystkim którzy z racji wykonywanego zawodu – czy zakresu obowiązków – stykają się z problematyką badania i oznaczania jonów gdyż zawiera ona wiele cennych informacji i uwag, które mogą być przez nich z pożytkiem wykorzystane.

Katarzyna Wajda-Hermanowicz

nawiązaniem współpracy między ośrodkami krajowymi jak i zagranicznymi. Ponadto przewidujemy zaproszenie specjalistów pokrewnych dziedzin z innych krajów do wygłoszenia wykładów dotyczących tych zagadnień.

PREZENTACJE NAUKOWE planujemy w formie: 30 min. wykładów, 20 min. doniesień ustnych oraz posterów. Przewidywany **KOSZT WPISOWEGO zostanie podany na naszej stronie internetowej, która jest w przygotowaniu.**

Przewodnicząca: Prof. dr hab. Danuta Konopińska

Komitet Organizacyjny: D. Konopińska*, M.I. Boguś, S. Ignatowicz, P. Kafarski, J. Łukasiak, R. Olszak, G. Rosiński, M. Szczepanik, E. Tęgowska, C. Wawrzeńczyk

Sekretariat: M. Kuczer, A. Bahyrycz, S. Grodecki, K. Szymanowska

Uniwersytet Wrocławski
Wydział Chemii
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
tel. (071) 3757-250
fax: (071) 328 2348

INFORMACJA REDAKCJI „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

Redakcja „Wiadomości Chemicznych” w porozumieniu z Radą Redakcyjną informuje o inicjatywie podjętej na konferencji Dziekanów Wydziałów Chemicznych, która odbyła się w czerwcu 2005 roku w Krynicy.

Zgodnie z tą inicjatywą poszczególne ośrodki chemiczne (przede wszystkim uczelniane) w Polsce mogą publikować w „Wiadomościach Chemicznych” informacje o swojej działalności.

W niniejszym zeszycie „Wiadomości Chemicznych” rozpoczynamy prezentację placówek chemicznych w Polsce.

**AKADEMIA EKONOMICZNA
im. Oskara Langego we Wrocławiu**



Oferta edukacyjna Wydziału Inżynierjno-Ekonomicznego

Od 50 lat Wydział Inżynierjno-Ekonomiczny prowadzi kształcenie o charakterze interdyscyplinarnym, łącząc nowoczesną wiedzę i umiejętności inżynierskie z wiedzą ekonomiczną i menedżerską.

Kształcenie jest prowadzone na kierunku o nazwie **zarządzanie i inżynieria produkcji**, w ramach następujących specjalności:

- **zarządzanie i inżynieria produkcji żywności,**
- **zarządzanie i inżynieria w przemyśle chemicznym,**
- **zarządzanie i inżynieria ochrony środowiska.**

Przewiduje się uruchomienie w roku akademickim 2006/2007 kolejnej specjalności – **zarządzanie procesami biotechnologicznymi.**

Proces dydaktyczny jest realizowany w ramach studiów **stacjonarnych** (we Wrocławiu) i **niestacjonarnych** (we Wrocławiu i w zamiejscowych ośrodkach dydaktycznych w Kłodzku, Oleśnie, Przygodzicach i Żłobiznie).

Wybór specjalności następuje w czwartym semestrze studiów. W trakcie nauki studenci mają zajęcia z ogólnych przedmiotów ekonomicznych (zarządzanie strategiczne, zarządzanie produkcją i usługami, zarządzanie jakością (TQM), marketing, badania operacyjne i logistyka, controlling, rachunkowość, ekonomika i organizacja przedsiębiorstwa, zarządzanie finansami) oraz ogólnotechnicznych (fizyka, chemia, wprowadzenie do techniki, podstawy metrologii, materiałoznawstwo, ekologia i ochrona środowiska, podstawy projektowania inżynierskiego).

W programie studiów relacja między przedmiotami ekonomicznymi i technicznymi wynosi około 1:1.

Na IV roku studiów studenci dokonują wyboru odpowiadającego im tematycznie seminarium magisterskiego, które kończy się egzaminem magisterskim.

W ofercie edukacyjnej Wydziału są także niestacjonarne, 1,5-letnie uzupełniające studia magisterskie dla studentów z tytułem zawodowym inżyniera uzyskanym w uczelni akademickiej lub zawodowej, otrzymanym na kierunku – tym samym lub pokrewnym do kierunku realizowanego na Wydziale Inżynieryjno-Ekonomicznym (oceny stopnia pokrewieństwa kierunku dokonuje dziekan Wydziału).

Informacje o Wydziale

Akademia Ekonomiczna im. Oskara Langego we Wrocławiu
Dziekanat Wydziału Inżynieryjno-Ekonomicznego
53-345 Wrocław, ul. Komandorska 118/120

Studia stacjonarne

Bud. A, pok. 127, tel.: (71) 36-80-148 fax.: (71) 36-80-627

Studia niestacjonarne

Bud. A, pok. 129, tel.: (71) 36-80- 149

Serdecznie zapraszamy na studia do Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu na elitarny Wydział Inżynieryjno-Ekonomiczny.



UNIWERSYTET W BIAŁYMSTOKU
Wydział Biologiczno-Chemiczny
INSTYTUT CHEMII



15-399 Białystok, ul. Hurtowa 1, tel/fax: (085) 7470113, 7457800; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

Instytut Chemii Uniwersytetu w Białymstoku, wspólnie z Instytutem Biologii, wchodzi w skład Wydziału Biologiczno-Chemicznego. W 2005 roku mury Instytutu już po raz dwudziesty ósmy opuścili absolwenci. Do 1997 roku Białostocka Uczelnia funkcjonowała jako Filia Uniwersytetu Warszawskiego.

Przez wiele lat Instytut borykał się z kłopotami lokalowymi. Wiosną 2002 roku przekazany został w użytkowanie nowy budynek. Instytut w dalszym ciągu funkcjonuje w dwóch budynkach, są jednak realne szanse na rozbudowę nowego budynku w ten sposób, by cały Instytut mieścił się w jednym kompleksie.

Kadra samodzielnych pracowników naukowych Instytutu nie jest liczna – obecnie jest to dwanaście osób z tytułem profesora lub stopniem doktora habilitowanego. Chociaż w najbliższym czasie kilkoro naszych pracowników przystąpi do kolokwium habilitacyjnego, to jednak chcemy powiększyć kadre o kilka osób, dotychczas nie związanych z naszym Instytutem. Zwracamy się zatem z propozycją podjęcia pracy w naszym Instytucie przez profesorów i doktorów habilitowanych z innych ośrodków naukowych w Polsce. Nie wykluczamy również podjęcia rozmów o zatrudnieniu z doktorami, którzy po niedługim czasie uzyskają stopień doktora habilitowanego. Liczymy na osoby, które w niedalekiej przyszłości zdecydują się na zamieszkanie w Białymstoku i rozwinięcie tu swojego warsztatu badawczego. Oferujemy nie tylko dobre warunki pracy i pomoc w załatwieniu spraw mieszkaniowych. Inne walory województwa podlaskiego są powszechnie znane: czyste powietrze, bliskość wspaniałych lasów i jezior, życzliwi ludzie i dobre połączenia komunikacyjne z innymi regionami Polski.

Kontakt z nami można nawiązać między innymi za pośrednictwem poczty elektronicznej:

Krzysztof Winkler: winkler@uwb.edu.pl

Anatol Kojło: kojlo@uwb.edu.pl

oraz: chemia@uwb.edu.pl

REGULAMIN DLA AUTORÓW

„Wiadomości Chemiczne” publikują artykuły referatowe, nie oryginalne prace doświadczalne, dotyczące wszystkich dziedzin chemii i nie drukowane przedtem w innych czasopismach. Artykuły publikowane w „Wiadomościach Chemicznych” nie mogą być bez zgody Redakcji drukowane w innych czasopismach. Treść artykułów powinna odpowiadać stanowi wiedzy w chwili pisania artykułu. Piśmiennictwo cytowane powinno uwzględniać najnowsze prace krajowe i zagraniczne z dziedziny, której dotyczy artykuł.

Maszynopisy (wydruki komputerowe) należy nadsyłać Redakcji w **dwóch egzemplarzach**: oryginał i kopia lub kserokopia pisana jednostronnie, z zachowaniem podwójnej interlinii i marginesu szerokości 5 cm z **prawej** strony; pierwszy wiersz akapitu należy zaznaczyć wcięciem na 5 uderzeń w klawisz.

Na pierwszej stronie pod tytułem polskim należy umieścić tytuł w języku angielskim, adres autora oraz spis rozdziałów. Praca powinna zawierać obszerne streszczenie w języku angielskim (do 1,5 strony maszynopisu z cytowaniem piśmiennictwa i odsyłaczami do tabel i rysunków w tekście). Na osobnej kartce prosimy o krótką (do 150 wyrazów) notkę z informacją o uprawianej przez Autora tematyce naukowej i przebiegu pracy. Prosimy o podanie tytułu naukowego i miejsca pracy oraz o dołączenie aktualnego zdjęcia. Przesłanie tych informacji będziemy traktować jako zgodę na ich publikację.

Artykuły należy opracowywać zwięźle i nie zamieszczać szczegółów, odsyłając czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego. Maszynopis nie powinien przekraczać 25 stron wraz z tabelami i wykazem piśmiennictwa lub 100 stron, jeśli jest monografią przeznaczoną do druku w „Bibliotece Wiadomości Chemicznych”. Artykuły powinny być napisane za pomocą komputera. Redakcja prosi o dołączenie dyskietki z tekstem pracy i ilustracjami wraz z wyczerpującą informacją o użytym edytorze. Pożyczony edytor Word (co najmniej wersja 6).

Rysunki (mogą być kolorowe, ale za dopłatą do druku) należy nadsyłać w dwóch egzemplarzach (oryginały i kopie lub kserokopie). Oryginały rysunków muszą mieć taką formę graficzną, by nadawały się do reprodukcji. Na odwrotnej stronie należy podać ołówkiem nazwisko autora i numer rysunku i ten sam numer zaznaczyć w odpowiednim miejscu maszynopisu. Na osobnym arkuszu dołączyć podpisy pod rysunki. **Do pracy należy dołączyć jeden komplet wzorów i schematów narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji.**

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuły.

Piśmiennictwo zestawia się w kolejności cytowania w tekście: powinno ono zawierać kolejno inicjały imion i nazwisko, skrót tytułu czasopisma zgodny z przyjętymi normami, rok wydania, tom podkreślony i numer pierwszej strony cytowanej pracy. Wykaz skrótów ważniejszych czasopism chemicznych jest podany w „Wiadomościach Chemicznych”, 1989, **43**, 979. Jeśli część piśmiennictwa zebrana jest w monografiach lub innych wydawnictwach, nie należy podawać szczegółowo wykazu tego piśmiennictwa, lecz cytować odnośne wydawnictwo.

O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny. **Maszynopisy nie odpowiadające podanym warunkom nie będą przez Komitet rozpatrywane.** Artykuły nie zakwalifikowane do druku Redakcja zwraca, zachowując kopię maszynopisu. Autorzy przeprowadzają jedną korektę tekstu.

Honoraria za wydrukowane prace są wypłacane wyłącznie tym Autorom, których artykuły zostały zamówione przez Redakcję. Autorzy wydrukowanych prac otrzymują bezpłatnie 20 nadbitek.

SPIS TREŚCI

Profesor Bogdan Marciniak – 65-lecie urodzin	1
Katarzyna ŚLEPOKURA, Tadeusz LIS: Fosforan dihydroksyacetonu w chemii i biochemii	5
Rafał ŁUŻNY, Jerzy WALENDZIEWSKI: Glinokrzemofosforany i ich wybrane zastosowania	47
Jan SOLECKI: Metody analizy ⁹⁰ Sr w próbkach środowiskowych	75
Irena JACUKOWICZ, Elżbieta KOCIOŁEK-BALAWAJDER: Formaldehyd w powietrzu – źródła, toksyczność, metody usuwania z powietrza pomieszczeń	91
Krystyna SROGI: Mineralizacja materiału roślinnego jako etap poprzedzający oznaczanie składników śladowych	121
Jacek GULIŃSKI: Komercjalizacja wyników prac badawczych chemików na polskich uczelniach wyższych – możliwości, ograniczenia, perspektywy	149
Nowe wydawnictwa	159
Informacje	163

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAZĄ SIĘ:

Jan Cz. DOBROWOLSKI: Wyznaczanie liczby izomerów: od Cayleya do nanorurek
Ryszard ŁAŃNY, Aneta NODZEWSKA, Beata ŻABICKA: Narzędzia chemii kombinatorycznej. Cz. 4. Synteza asymetryczna na fazie stałej

Krystyna NOWAK, Piotr SURYŁO: Leki przeciwtrądowne

Krystyna SROGI: Oznaczanie pierwiastków mikrośladowych we włosach ludzkich

Z bieżących prac chemików polskich

Grażyna DEMBSKA, Marzena GRYNKIEWICZ, Stanisław WIŚNIEWSKI, Barbara AFTANAS: Metale w wodach powierzchniowych na obszarach zurbanizowanych w okolicy Gdańska